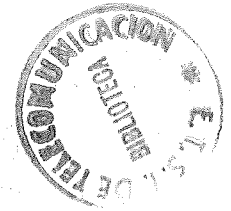


71/2

ANALISIS DE LA DINAMICA DE
LA MALLA CRISTALINA DEL
CUARZO



por

JOSE ANTONIO MARTIN PEREDA

R. 8.962

DIRECTOR: ROSELIO SEGOVIA TORRES

Tesis Doctoral presentada para
la obtención del título de
Doctor Ingeniero de Telecomunicación

[01-05-71]

Madrid, mayo de 1971

RESUMEN

El tema objeto del presente trabajo es el estudio de la dinámica de la malla cristalina del cuarzo. Se ha hecho, en primer lugar, una introducción de la estructura cristalina del cuarzo, en las dos diferentes variedades que se presenta: α y β . Se han visto los elementos de simetría de que consta y el grupo al que pertenece cada variedad. A continuación, se ha dado una breve resumen de la aproximación armónica tomada para la energía del cristal, con introducción de la notación a emplear.

Basandonos en lo anterior, tras un estudio de los modos normales de vibración de una estructura cristalina, se ha hecho la particularización para el caso del cuarzo. Se ha visto los diferentes modos que presenta y la separación de los modos acústicos de los ópticos.

A fin de separar en bloque la matriz dinámica del sistema, se han calculado las coordenadas simétricas del mismo, tras lo cual, se han establecido dos modelos para la malla: uno de Born-von Kármán y otro de ion-rígido. Dichos modelos constaban de cinco y seis parámetros respectivamente, los valores de los cuales fueron calculados por el método de los mínimos cuadrados. Una vez conocidos sus valores, se calcularon las frecuencias propias y los vectores propios para $\vec{k} = 0$. Se comprobó que el modo de frecuencia $6,18 \times 10^{12}$ c/s es el responsable para la transición $\alpha \rightarrow \beta$. Las curvas de dispersión $\omega - k$, fueron calculadas para ambas variedades de cuarzo, observándose una similitud muy estrecha con los resultados obtenidos experimentalmente mediante dispersión de neutrones.

INDICE

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| I. INTRODUCCION..... | 1 |
| II. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CUARZO..... | 5 |
| III. MODOS NORMALES DE UNA ESTRUCTURA CRISTALINA..... | 14 |
| 3.1 Introducción..... | 14 |
| 3.2 Aproximación armónica | 18 |
| 3.3 | |
| IV. MODOS NORMALES DE VIBRACION DEL CUARZO..... | 31 |
| 4.1 Introducción | 31 |
| 4.2 Modos normales de vibración del Cuarzo tipo | 32 |
| 4.3 Modos normales de vibración del Cuarzo tipo | 36 |
| V. FACTORIZACION DE LA ECUACION SECULAR..... | 38 |
| 5.1 Introducción | 38 |
| 5.2 Coordenadas simétricas para el Cuarzo | 41 |
| 5.3 Coordenadas simétricas para el Cuarzo | 52 |
| VI. MODELOS DE FUERZA PARA EL CUARZO | 57 |
| 6.1 Introducción | 57 |
| 6.2 Contribuciones no-culombianas de corto alcance: Modelo de Born-von Kármán | 59 |
| 6.3 Contribuciones culombianas de lar- go alcance: Modelo de ion-rígido..... | 72 |
| 6.4 Separación en bloques de la matriz dinámica | 79 |
| VII. RESULTADOS OBTENIDOS Y COMPARACION CON LOS VALORES EXPERIMENTALES..... | 86 |
| 7.1 Determinación de los parámetros de los modelos | 88 |
| 7.2 Curvas de dispersión | 92 |
| 7.3 Aplicaciones, resumen y conclu- siones | 101 |

III

| | | |
|---|--|-----|
| | REFERENCIAS | 105 |
| | APENDICES | |
| a | A. DEMOSTRACION DE LA FACTORIZACION DE LA ECUACION SECULAR | 109 |
| | B. PROPIEDADES OPTICAS DE LOS FONONES... | 112 |
| | C. DESCRIPCION DEL SISTEMA ESPECTROSCO- PICO..... | 115 |
| | D. PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LOS PA- RAMETROS DE LOS MODELOS..... | 118 |
| | E. RELACION ENTRE LOS PARAMETROS DEL PRESENTE MODELO Y LOS ANTERIORES.... | 121 |
| | F. PROGRAMA PARA LA OBTENCION DE LOS VALORES Y VECTORES PROPIOS..... | 123 |

IV

FIGURAS

| <u>Figura</u> | | <u>Página</u> |
|---------------|---|---------------|
| 1 | Estructura cristalina del cuarzo | 6 |
| 2 | Proyección de los átomos de una célula unidad | 7 |
| 3 | Proyección de un conjunto de células unitarias contiguas.. | 10 |
| 4 | Tetraedro elemental en torno a un átomo de Silicio | 11 |
| 5 | Comparación de las dos variedades de cuarzo | 13 |
| 6 | Curvas de dispersión del cuarzo : modelo BK | 97 |
| 7 | Curvas de dispersión del cuarzo : modelo de ion rígido . | 97b |
| 8 | Curvas de dispersión del cuarzo : modelo de BK | 97t |
| 9 | Comparación de los datos experimentales con los teóricos | 98 |
| 2b | Proyección del modo de frecuencia $6,18 \times 10^{12}$ c/s | 93 |
| 10 | Diagrama de bloques del sistema experimental..... | 116 |

RECONOCIMIENTO

El autor agradece a su director de tesis, Catedrático D. Rogelio Segovia, su valiosa y constante ayuda y dirección; a los Profesores Chiao-Yao She y David F. Edwards, de la Colorado State University, sus ideas a lo largo de mi trabajo en dicha Universidad; y al Ministerio de Educación y Ciencia, por la beca que ^{me} concedió durante ^{mi} estancia en CSU.

Capítulo I

INTRODUCCION

Aunque el espectro de fonones del cuarzo ha sido estudiado en el pasado de una manera casi exhaustiva, tanto por medio de técnicas Raman como de infrarrojo, (1)-(5), un renovado estudio, tanto experimental como teórico, ha surgido en los últimos años. Ello ha sido debido a varias razones, todas basadas en la importancia del cuarzo. Enumeremos brevemente algunas.

Primero, el cuarzo es uniaxial, iónico y birrefringente. Los cristales uniaxiales son de máximo interés en el presente ya que la teoría del espectro de primer orden de cristales cúbicos ha sido desarrollada con todo detalle, mientras que la de cristales uniaxiales está en un activo estado de desarrollo. Los cristales uniaxiales iónicos se espera, por otra parte, que presenten desplazamientos de frecuencia debido a fuerzas electrostáticas de largo alcance y a anisotropía de las fuerzas interiónicas de corto alcance, no conociéndose, a priori, cual de estos dos efectos es el predominante en un cristal determinado. Esta determinación requiere un detallado estudio experimental no realizado aun.

Segundo, el cuarzo es un cristal notóriamente complejo. Las teorías relacionadas con el espectro de fonones de primer orden en cristales uniaxiales, han sido desarrolladas para mallas cristalinas con dos átomos por célula unidad. Es de interés particular extenderlas a cristales más complejos, tales como el cuarzo, que tiene nueve átomos por célula unidad y, consecuentemente, varios modos diferentes de fonones.

Tercero, el cuarzo sufre un cambio de fase a una temperatura fácilmente alcanzable (575°K) y ambas fases pueden ser estudiadas con respecto a teoría de grupos y análisis de los modos normales. Esto permite una correlación de las características de los fonones a un lado y otro de la temperatura de transición.

Cuarto, las asignaciones previas de las especiales características espectrales observadas en elx cuarzo, son varias en inconsistentes, no habiendo considerado algunos aspectos de teorías más modernas.

Quinto, una adecuada identificación del espectro de primer orden es un requisito imprescindible para el desarrollo de una teoría del polaritón- un tópico de interés muyx actual- para un cristal dado.

Todo ello justificaría, ya por si solo, un estudio teórico lo más completo posible del cristal de cuarzo con las propiedades dinámicas de su malla. Una vez conocidas estas, podría iniciarse un largo camino que pudiera llevar a una teoría más general de los cristales uniaxiales, del tipo de la desarrollada para los cúbicos. Esta primera etapa ^{es} la que se ha llevado a cabo en el presente trabajo, quedando así asentados los pilares para estudios más amplios del mismo tema y a los que se hará mención en el Capítulo VII.

Entre los trabajos previos al actual, cabe señalar los realizados principalmente por Saksena y sus colaboradores (6)-(7) y más recientemente por Kleinman y Spitzer (8). En todos ellos se han desarrollado modelos en los que las fuerzas interiónicas para el cuarzo han sido calculadas. Pero los parámetros utilizados para el enlace de valencia tomado, han sido ajustados

unicamente para un cierto número de frecuencias, no utilizándose todas las disponibles a partir de los trabajos experimentales. Ello da lugar a que alguna de las frecuencias ^{no} más usadas, al ser calculadas después, resultan ser imaginarias o muy alejadas del valor real. En los cálculos aquí realizados, se han considerado todas y cada una de las 16 frecuencias disponibles, tomándose además dos modelos, uno, de Born-von Kármán, que asume solamente fuerzas de corto alcance entre oxígenos y silicios contiguos y entre oxígenos también contiguos; y otro, de ión-rígido, que incluye además interacciones de Culomb de largo alcance entre los iones. Se ha obtenido una relación aproximada entre los presentes parámetros y los empleados en los anteriores modelos y se ha encontrado que los valores de todos ellos guardan una muy estrecha similitud.

Usando ambos modelos, se han calculado las curvas de dispersión frecuencia-vector de onda para los modos normales cuyos vectores de onda se encuentran según los ejes x, y, z del cristal. Se han comparado las siete ramas inferiores de las relaciones de dispersión según el eje z, con las obtenidas por dispersión inelástica de neutrones (9), viéndose una buena correlación con ambos modelos.

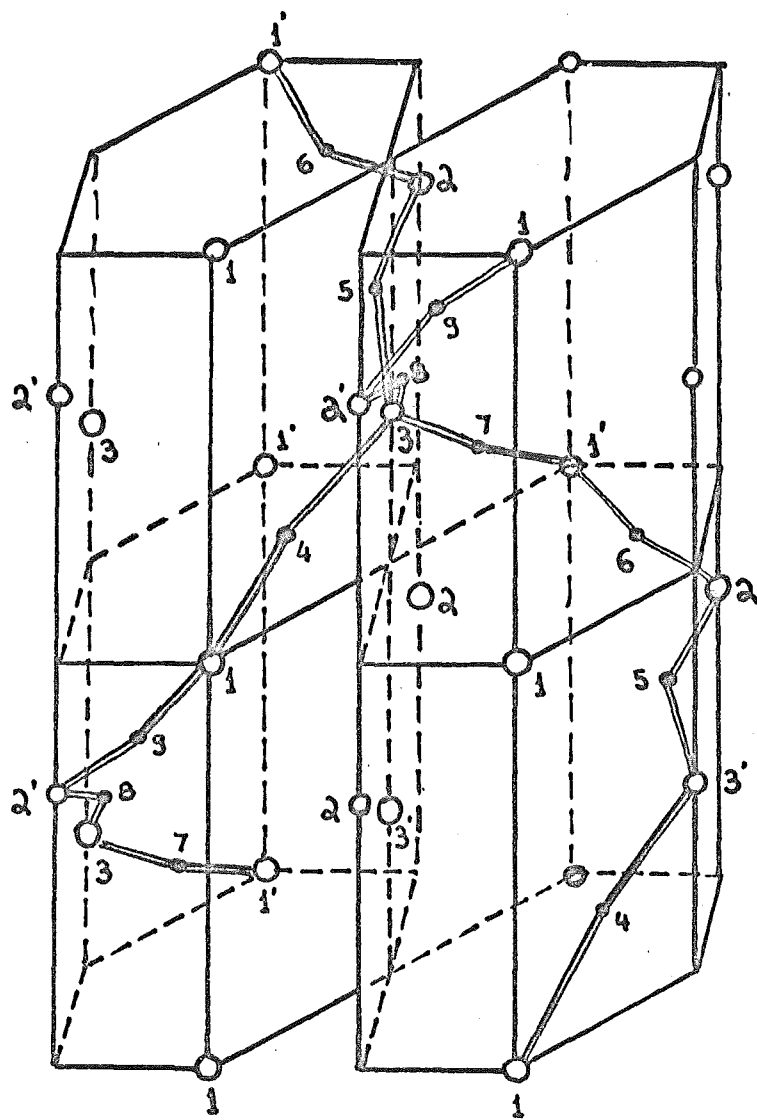
Se han obtenido, asimismo, los vectores propios de los modos normales de gran longitud de onda y, de acuerdo con Kleinman y Spitzer, el vector propio del modo de mas baja frecuencia A_1 es muy similar a los desplazamientos que ocurren durante la transición $\alpha - \beta$ en el cuarzo.

Capítulo II

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CUARZO.

La estructura cristalina del cuarzo es bien conocida desde el año 1925, siendo su estudio debido principalmente a los trabajos de Sir W. Bragg y sus colaboradores (10). Después de una serie de refinamientos de las dimensiones dadas por aquellos, los datos tomados en la mayor parte de los estudios sobre el cuarzo, se basan en los datos suministrados por Wyckoff (11), aunque posteriormente se han vuelto a hacer nuevas precisiones en las medidas, dando lugar a variaciones en las dimensiones (12)-(13). Dichas variaciones son, sobre todo, en las características de la regularidad de los tetraedros formados por los átomos de oxígeno que rodean a cada uno de silicio. Pero como en nuestro estudio no tendremos en cuenta ninguna variación de la regularidad de dichos tetraedros, nos atenderemos únicamente a los datos proporcionados por Wyckoff.

En la figura 1 puede verse un detalle de la estructura espacial de los átomos del cuarzo. Las espirales, paralelas al eje principal, están constituidas por átomos alternados de silicio y oxígeno. En esta estructura, cada silicio está rodeado por cuatro oxígenos y cada oxígeno está compartido por dos silicios. Los enlaces de cada oxígeno con los átomos de silicio no son colineales, sino que forman entre sí un ángulo de aproximadamente 155° . En la fig. 2 se muestra una proyección de los átomos en π una célula unidad sobre su plano basal (normal al eje terciario). Los átomos están numerados de acuerdo con la notación de Saxena, donde 1, 2 y 3 corresponden a Si y de 4 a 9, a átomos de O. Las



● átomos de oxígeno

○ átomos de silicio

FIG. 1. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CUARZO

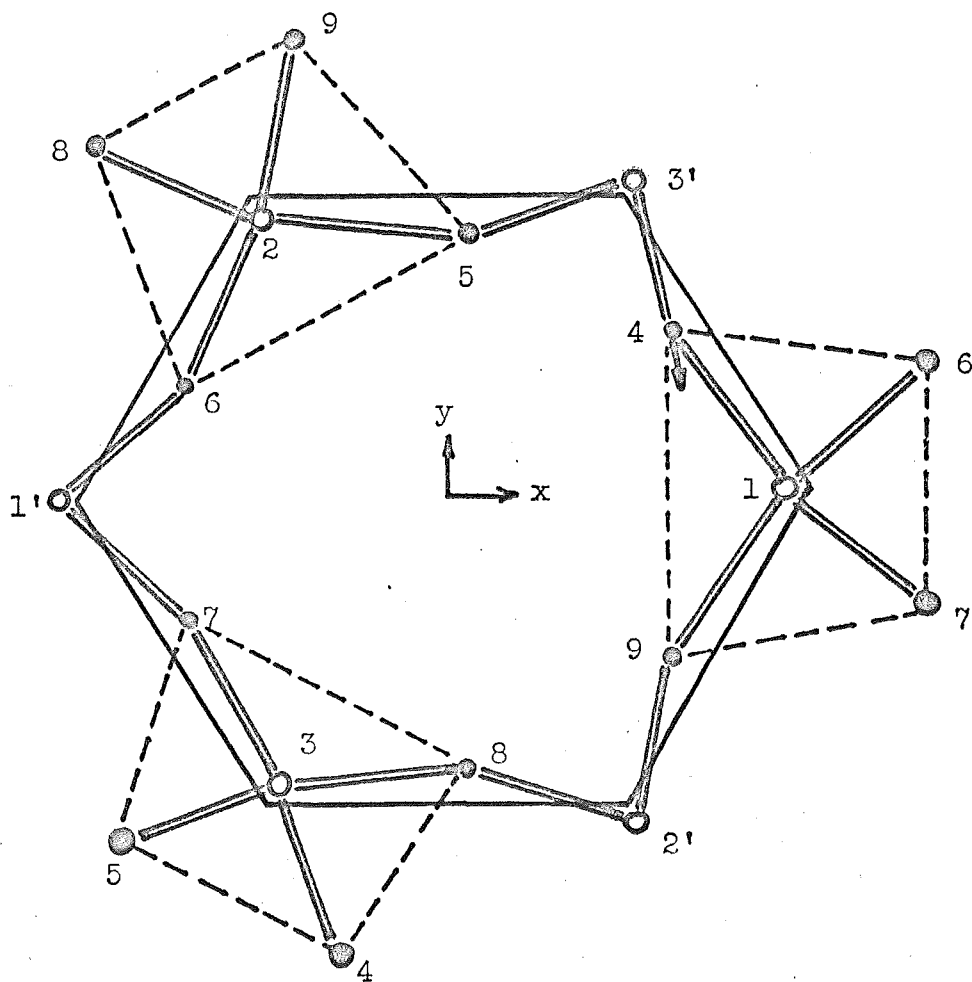


FIG. 2. PROYECCION DE LOS ATOMOS DE UNA CELULA UNIDAD
SOBRE SU PLANO BASAL

coordenadas cartesianas de cada átomo vienen dadas en la Tabla I, donde las direcciones x e y son las mostradas en la Fig 2. El eje z es el eje normal a dicho plano basal. En dicha Tabla aparecen las coordenadas cartesianas de los vectores unitarios entre átomos vecinos de Si y O del tetraedro del átomo 1. Este tetraedro puede verse en la Fig 4. Los átomos que no pertenecen a la célula unidad aparecen con prima.

Puede verse en la Fig 2 que los átomos de Si no están exactamente en los vértices del Hexágono. En la transformación $\alpha - \beta$ los átomos de Si se mueven de forma que pasan a ocupar los vértices y los átomos de O se desplazan a los planos bisectores entre los átomos de Si. La proyección del movimiento del átomo 4 puede verse en la Fig 2, donde está señalado por una flecha. La Tabla II da los desplazamientos atómicos del Si del tetraedro 1 en la transformación $\alpha - \beta$.

La Fig 3 muestra una proyección del cuarzo, donde puede verse la disposición de las células unidad. Su explicación es la siguiente: supongamos que cada silicio está rodeado por un cubo y que los átomos de oxígeno quedan en cuatro vértices del mismo (vease la Fig 4). La proyección de esta estructura en un plano basal es la dada en la Fig 3. Cada esquina de un cuadrado corresponde a la proyección de un átomo de O. Los tres diferentes tipos de sombreado corresponden a las progresivas posiciones de los cubos según el eje. Hay una espiral de mayor tamaño alrededor del hexágono vacío y otra de menor diámetro alrededor de los triángulos vacíos.

TABLA I

Coordenadas cartesianas, en angstroms, de los átomos de la célula unidad del cuarzo, de acuerdo con la numeración de la Fig. 2. Vienen dados también los vectores unitarios ρ de los enlaces del silicio en el tetraedro 1.

| Atomo | x | y | z |
|-----------------------------|---------|--------|---------|
| Silicio 1 | 2,280 | 0 | 0 |
| 2 | - 1,140 | 1,974 | - 1,796 |
| 3 | - 1,140 | -1,974 | 1,796 |
| Oxígeno 4 | 1,368 | 1,155 | 0,647 |
| 5 | 0,316 | 1,760 | -2,443 |
| 6 | -1,684 | 0,607 | -1,149 |
| 7 | -1,684 | -0,607 | 1,149 |
| 8 | 0,316 | -1,760 | 2,443 |
| 9 | 1,368 | -1,155 | -0,647 |
| 1 \rightarrow 4 ρ | -0,566 | 0,720 | 0,402 |
| 1 \rightarrow 9 ρ | -0,566 | -0,720 | -0,402 |
| 1 \rightarrow 6' ρ | 0,586 | 0,379 | -0,716 |
| 1 \rightarrow 7' ρ | 0,586 | -0,379 | 0,716 |
| 4 \rightarrow 3' ρ | -0,036 | 0,694 | 0,716 |
| 9 \rightarrow 2' ρ | -0,036 | -0,694 | -0,716 |
| 6' \rightarrow 2'' ρ | 0,341 | 0,850 | -0,402 |
| 7' \rightarrow 3'' ρ | 0,341 | -0,850 | 0,402 |

†9bis-

TABLA II

Desplazamientos atómicos en la transformación $\alpha \rightarrow \beta$.

| Atomo | x(A) | y(A) | z(A) |
|-------|------|-------|-------|
| 1 | 0,17 | 0 | 0 |
| 4 | 0,08 | -0,32 | 0,25 |
| 5 | 0,08 | 0,32 | -0,25 |
| 6' | 0,23 | 0,23 | 0,25 |
| 7' | 0,23 | -0,23 | -0,25 |

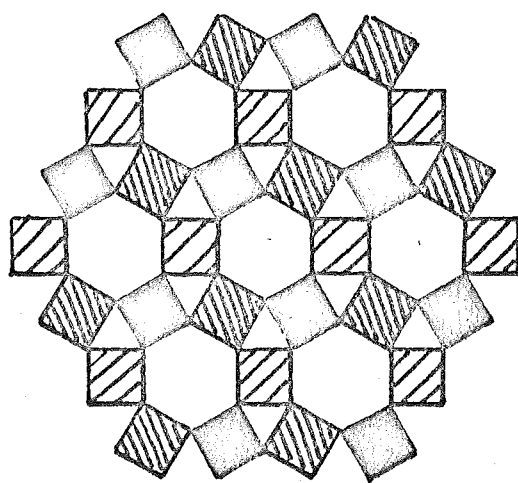
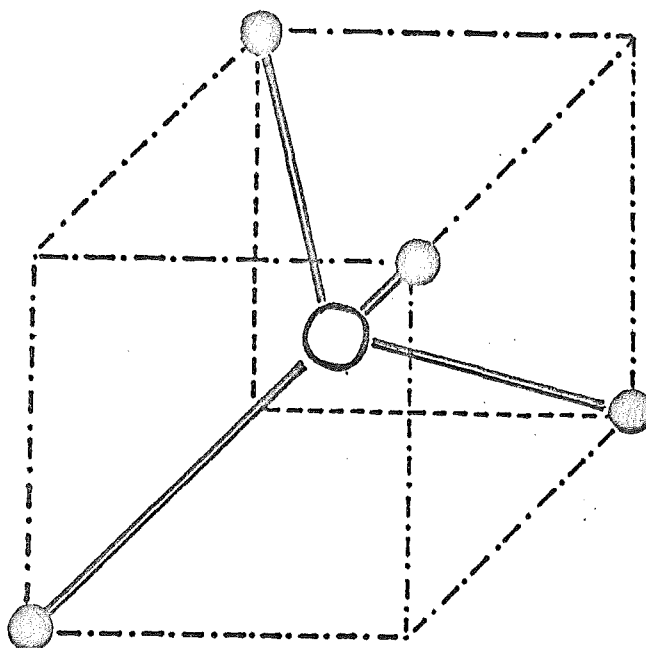


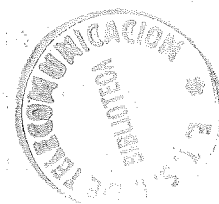
FIG. 3. PROYECCION, SOBRE UN PLANO BASAL, DE UN CONJUNTO DE CELULAS UNITARIAS CONTIGUAS. (Los diferentes sombreados corresponden a las progresivas posiciones de los cubos según el eje z).

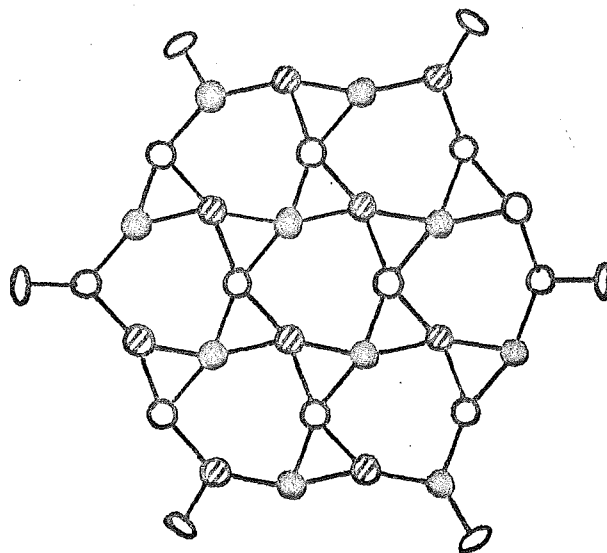


átomo de silicio ○
átomo de oxígeno ●

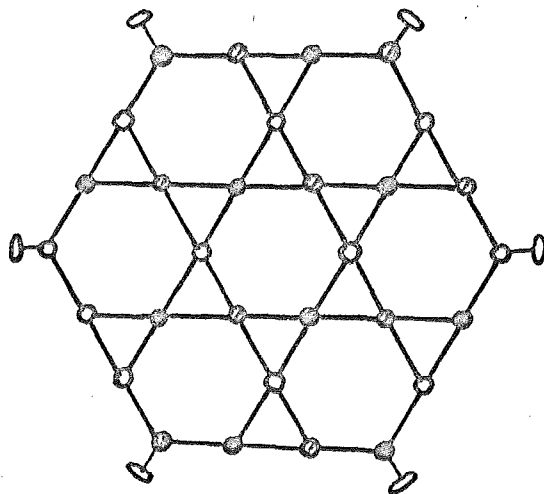
FIG. 4. TETRAEDRO ELEMENTAL CONSTITUIDO POR UN SILICIO
Y SUS CUATRO OXIGENOS CONTIGUOS.

La estructura corresponde, en realidad, al cuarzo tipo β . La correspondiente al α se parece muy estrechamente a la del β . La diferencia, como ya hemos dicho antes, estriba en pequeños movimientos de los átomos. Estos movimientos implican una pérdida en la simetría. La comparación entre las dos estructuras puede verse, de una forma muy exagerada, en la fig. 5.





(a)



(b)

FIG. 5. COMPARACIONN DE LAS ESTRUCTURAS DEL CUARZO TIPO α (a), Y DEL CUARZO TIPO β (b).

Capítulo III

MODOS NORMALES DE UNA ESTRUCTURA CRISTALINA.

3.1 Introducción.

Se hará primero una breve discusión de la dinámica de una malla cristalina, en la aproximación armónica, en 3.2. Aquí se introducirá la notación a utilizar. Ya que la estructura del cuarzo es el objeto del presente trabajo, servirá como ilustración.

Una malla cristalina se puede considerar superpuesta de un número infinito de células primitivas, cada una de las cuales es un paralelepípedo limitado por tres vectores no coplanares \bar{t}_1 , \bar{t}_2 y \bar{t}_3 , denominados vectores primitivos de la translación. Cada célula primitiva se asumirá contiene r átomos designados por un subíndice $\kappa = 1, 2, \dots, r$. Si \bar{R}_κ designa la situación relativa del átomo κ dentro de la célula, la posición de equilibrio de cualquier átomo puede ser expresada entonces como

$$\bar{R}_{1\kappa} = \bar{R}_1 + \bar{R}_\kappa \quad (3.1)$$

donde \bar{R}_1 es un vector de malla consistente en la translación, desde algún origen (arbitrario)

$$\bar{R}_1 = l_1 \bar{t}_1 + l_2 \bar{t}_2 + l_3 \bar{t}_3 \quad (3.2)$$

l representa un triplete de números enteros (l_1, l_2, l_3) .

Dos átomos se dice son equivalentes si están separados por algún vector de malla \bar{R}_1 , es decir, si tienen el mismo índice de base κ . Dos átomos idénticos, desde luego, pueden tener diferentes índices de base, como por ejemplo, los oxígenos en la estructura del cuarzo, según veremos.

Las simetrías de rotación y de translación de un cristal

perfecto forman las operaciones de un determinado grupo espacial. Los grupos espaciales son subgrupos del grupo general de transformaciones lineales e inhomogéneas de las coordenadas

$$\bar{r}' = \alpha \cdot \bar{r} + \bar{v}$$

y esta operación se designa brevemente como $(\alpha | \bar{v})$. El grupo de las transformaciones $(\alpha | \bar{v})$ tiene dos propiedades generales:

i) la parte matricial α de las operaciones $(\alpha | \bar{v})$ forma, ella sola, un grupo, y

ii) las translaciones puras, que son de la forma $(1 | \bar{v})$ forman un subgrupo invariante.

Un grupo espacial es un subgrupo de estas transformaciones generales de coordenadas y, consiste en todas las operaciones $(S | \bar{t})$ que obedecen ciertas restricciones. La primera de todas es que las operaciones de la rotación S deben ser matrices reales y ortogonales. La segunda es que un grupo espacial debe estar caracterizado por la propiedad de que ha de poseer un tipo particular de subgrupo invariante: todas las translaciones puras $(1 | \bar{t})$ deben ser de la forma $(1 | \bar{R}_1)$, donde \bar{R}_1 es el vector de malla definido en (2.2). De las varias consecuencias que se obtienen de estas dos restricciones, una de las más importantes es que el grupo espacial ha de pertenecer a uno de los 32 grupos puntuales.

Para la estructura del cuarzo, su grupo espacial es D_3 para el α y D_6 para el β . En ambos casos, los vectores de translación primitivos son los mismos, viniendo dados en términos de los vectores unitarios cartesianos $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$, por

$$\bar{t}_1 = 2 r_0 \hat{i}$$

$$\begin{aligned}\bar{t}_2 &= 2 r_0 \left(\hat{i}/2 + \sqrt{3}/2 \hat{j} \right) \\ \bar{t}_3 &= c \hat{k}\end{aligned}\quad (3.3)$$

donde r_0 es el lado del hexágono base y c la altura de la célula unidad.

La malla recíproca viene definida, en la forma usual, en términos del conjunto de vectores

$$\begin{aligned}\bar{b}_1 &= 2\pi \frac{\bar{t}_2 \times \bar{t}_3}{V_a} = \frac{2\pi}{\sqrt{3} r_0} (3 \hat{i} - \hat{j}) \\ \bar{b}_2 &= 2\pi \frac{\bar{t}_3 \times \bar{t}_1}{V_a} = \frac{2\pi}{\sqrt{3} r_0} \hat{j} \\ \bar{b}_3 &= 2\pi \frac{\bar{t}_1 \times \bar{t}_2}{V_a} = \frac{2\pi}{c} \hat{k}\end{aligned}\quad (3.4)$$

donde $V_a = (\bar{t}_1 \times \bar{t}_2) \cdot \bar{t}_3 = 2 \sqrt{3} r_0^2 c$ es el volumen de la célula primitiva. El sistema de vectores recíprocos satisface

$$\bar{b}_i \cdot \bar{t}_j = 2 \delta_{ij}$$

Un vector genérico de la malla recíproca \bar{h}_λ , se define como la suma de múltiplos enteros de los vectores \bar{b}_i

$$\bar{h}_\lambda = \lambda_1 \bar{b}_1 + \lambda_2 \bar{b}_2 + \lambda_3 \bar{b}_3 \quad (3.5)$$

donde λ denota el triplete de enteros $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$.

Si introducimos las condiciones cíclicas de contorno de Born-von Karmen, y suponemos que el cristal infinito tiene una periodicidad G para cada una de las translaciones primitivas $\bar{t}_1, \bar{t}_2, \bar{t}_3$, habrá entonces un total de $N = G.G.G = G^3$ células primitivas. En la forma usual, los vectores generales de onda \bar{k} que designan las representaciones irreducibles del grupo de translaciones para la

mallo, vienen definidos por

$$\bar{k} = \frac{1}{G} (\lambda_1 \bar{b}_1 + \lambda_2 \bar{b}_2 + \lambda_3 \bar{b}_3) / G \quad (3.6)$$

donde $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ son números enteros. La primera zona de Brillouin está definida como la célula simétrica en el espacio recíproco que contiene en y dentro de, su superficie, los $N (= G^3)$ valores de \bar{k} que designan las representaciones distintas y no-equivalentes. Hay dos relaciones que a menudo son útiles y son

$$\frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} \exp(i\bar{k} \cdot (\bar{R}_1 - \bar{R}_1')) = \delta_{11'} \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} \exp(i(\bar{k} - \bar{k}') \cdot \bar{R}_1) = \delta_{\bar{k}\bar{k}'} \quad (3.8)$$

donde la última expresión ha admitido tácitamente que \bar{k} y \bar{k}' están en la primera zona de Brillouin.

Para la estructura del cuarzo, un vector \bar{k} en la primera zona de Brillouin puede ser escrito como

$$\bar{k} = \frac{\pi}{G r_0} \left[k_x, k_y, \frac{r_0}{c} k_z \right]$$

donde

- i) k_x, k_y, k_z son números enteros.
- ii) $k_x + k_y$ es un número par. Esto implica que k_x y k_y son ambos pares o impares al mismo tiempo.
- iii) $|k_x| + |k_y| \leq G$
 $|k_z| \leq cG/r_0$
- iv) $3|k_x| + |k_y| + 2|k_z| \leq 3G$

3.2 Aproximación armónica.

Hay una buena colección de artículos con el tema general de dinámica de las estructuras cristalinas (14)-(17), pero un breve resumen será útil para las discusiones posteriores. El tratamiento dado aquí será puramente fenomenológico, sin pretender hacer un estudio de las interacciones electrónicas, que son las responsables de las "constantes de fuerza" que originan la cohesión de la estructura. Esto envolvería una discusión de la aproximación de Born-Oppenheimer, que es dada con todo detalle en el libro de Born y Huang (16).

Para la discusión de las propiedades dinámicas del cristal, las constantes de fuerza son las cantidades de importancia fundamental. Por ello se justifica plenamente su introducción aquí.

Si los átomos de una malla cristalina cualquiera experimentan un desplazamiento $u(\mathbf{l}\mathbf{k})$ con respecto a sus posiciones de \mathbf{r} equilibrio, el potencial total (que depende sobre todo de las coordenadas del núcleo y los electrones), cambiará en

$$\psi = \psi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{e}\mathbf{k} \\ \mathbf{e}'\mathbf{k}'}} \bar{u}(\mathbf{l}\mathbf{k}) \cdot \phi(\mathbf{l}\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') \cdot \bar{u}(\mathbf{l}'\mathbf{k}') + \dots$$

donde

$$\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') = \left. \frac{\partial^2 \psi}{\partial u_{\alpha}(\mathbf{e}\mathbf{k}) \partial u_{\beta}(\mathbf{e}'\mathbf{k}')} \right|_0$$

son las derivadas segundas de ψ evaluadas en la posición de equilibrio. No hay términos lineales en $\bar{u}(\mathbf{l}\mathbf{k})$, ya que su coeficiente sería $\left. \frac{\partial \psi}{\partial \bar{u}(\mathbf{e}\mathbf{k})} \right|_0$, que debe anularse en la posición de equilibrio por representar la fuerza sobre el átomo $(\mathbf{l}\mathbf{k})$. El primer

término de φ es una constante sin importancia, de la que se puede prescindir. Si solo retenemos los términos cuadráticos, el Hamiltoniano para un cristal cualquiera queda

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} M_{1\mathbf{k}} \dot{\bar{u}}(\mathbf{k})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ e, e'}} \bar{u}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\Phi}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') \cdot \bar{u}(\mathbf{l}'\mathbf{k}') \quad (3.10)$$

Esta es la denominada aproximación armónica y conduce a las ecuaciones lineales de movimiento para los desplazamientos

$$M_{1\mathbf{k}} \frac{d^2}{dt^2} \bar{u}(\mathbf{k}, t) + \sum_{\substack{\mathbf{k}', e'}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') \cdot \bar{u}(\mathbf{l}'\mathbf{k}', t) = 0 \quad (3.11)$$

Hay una serie de propiedades que deben poseer las constantes de fuerza $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}')$ (17). Así, por ejemplo, la invariancia de la energía potencial φ bajo translaciones y rotaciones del cuerpo rígido, impone dos condiciones para la malla general:

$$\sum_{\mathbf{k}'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') = 0 \quad (3.12)$$

$$\sum_{\mathbf{k}''} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}'') R_{\gamma}(\mathbf{l}'\mathbf{k}'') = \sum_{\mathbf{k}'} \Phi_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') R_{\beta}(\mathbf{l}'\mathbf{k}') \quad (3.13)$$

De la expresión (3.9) para los coeficientes $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}')$, se obtiene inmediatamente la existencia de una simetría con respecto al intercambio de posiciones:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}') = \Phi_{\beta\alpha}(\mathbf{l}'\mathbf{k}', \mathbf{k}) \quad (3.14)$$

Es conveniente introducir ahora una notación matricial. Las cantidades $u(\mathbf{k})$, $M_{1\mathbf{k}}$, $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{l}'\mathbf{k}')$ pueden ser consideradas como los elementos de las matrices u , M y Φ en una representación de la posición de la malla en el cristal, con vectores base $|\mathbf{k}\alpha\rangle$

$$M = \sum_{\mathbf{k}\alpha} |\mathbf{k}\alpha\rangle M_{\mathbf{k}\alpha} \langle \mathbf{k}\alpha| \quad (3.15)$$

$$\Phi = \sum_{\substack{e k \alpha \\ e' k' \beta}} |1k\alpha\rangle \phi_{\alpha\beta}(1k, 1'k') \langle 1'k'\beta| \quad (3.16)$$

$$u = \sum_{e k \alpha} u_{\alpha}(1k) |1k\alpha\rangle \quad (3.17)$$

Los vectores básicos $|1k\alpha\rangle$ para esta representación matricial satisfacen

$$\langle 1k\alpha | 1'k'\beta \rangle = \delta_{11'} \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.18a)$$

$$\sum_{e k \alpha} |1k\alpha\rangle \langle 1k\alpha| = 1 \quad (3.18b)$$

El Hamiltoniano (3.10) pasa a ser entonces

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \dot{u}^T M \dot{u} + \frac{1}{2} u^T \Phi u \quad (3.19)$$

y la ecuación de movimiento (3.11)

$$M \ddot{u} + \Phi u = 0 \quad (3.20)$$

Esta ecuación caracteriza un sistema de osciladores armónicos, y una solución de la forma $\bar{u}(t) \sim \bar{u}_0 \exp(-i \omega t)$ dará lugar a un problema de valores propio que definirá los modos normales del sistema. Las frecuencias propias vienen determinadas por la ecuación secular

$$\det | M \omega^2 - \Phi | = 0 \quad (3.21)$$

que puede escribirse en términos de la "matriz dinámica"

$$D^0 = M_0^{-1/2} \Phi M_0^{-1/2}$$

y un vector columna, $Q = M_0^{1/2} u$, como

$$\det | \omega^2 - D | = 0 \quad (3.22)$$

quedando el Hamiltoniano (3.19) y la ecuación de movimiento (3.20)

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \dot{Q}^T \dot{Q} + \frac{1}{2} Q^T D Q \quad (2.23)$$

$$\ddot{Q} + D Q = 0 \quad (3.24)$$

Para una malla perfecta, hay varias restricciones en $\phi_{\alpha\beta}(e_k, e'_k)$ que vienen impuestas por la invariancia de la malla bajo las operaciones del grupo espacial del cristal. Invariancia bajo las traslaciones primitivas implica que $\phi_{\alpha\beta}(1k, 1'k')$ puede ser únicamente función de la diferencia $\bar{R}_1 - \bar{R}_1'$,

$$\phi_{\alpha\beta}(1k, 1'k') = \phi_{\alpha\beta}(1-1', kk') \quad (3.25)$$

Otras restricciones en $\phi_{\alpha\beta}(1k, 1'k')$ vienen impuestas por las operaciones de rotación $(S|\bar{t})$ del grupo espacial. Bajo tales operaciones, cada punto de la malla $(1k)$ pasa a ocupar otra posición similar $(1K)$

$$R_\alpha(1K) = \sum_\beta S_{\alpha\beta} R_\beta(1k) + t_\alpha \quad (3.26)$$

La operación $(S|\bar{t})$ induce una transformación de los desplazamientos

$$u \longrightarrow \mathcal{S} u$$

donde \mathcal{S} es una matriz $(3rN \times 3rN)$ de tamaño considerable que describe la permutación de posiciones y rotación de vectores producidas por $(S|\bar{t})$. Si \mathcal{S} se parte en cajas, entonces las matrices ortogonales de la rotación, 3×3 , S vendrán dadas una vez, y solo una, en cada fila y columna designada por los índices $(1k)$. Esto es, si el lugar $(1k)$ pasa a $(1K)$ bajo la operación $(S|\bar{t})$, entonces $\langle 1K | \mathcal{S} | 1k \rangle = S_{\alpha\beta}$, pero será cero en todos los otros casos.

Las propiedades de la transformación bajo la operación $(S|\bar{t})$ que tienen los elementos $\phi_{\alpha\beta}(1k, 1'k')$ de la matriz, se derivan

del requerimiento de que la energía potencial debe ser invariante en ambos valor y forma, bajo tales operaciones. La energía potencial, en la aproximación armónica, es una forma cuadrática $\frac{1}{2} u^T \phi u$, y su invariancia bajo el grupo espacial de la transformación $(S | \bar{t})$ implica que los coeficientes $\phi_{\alpha\beta}(lK, l'K')$ deben transformarse como un tensor de segundo grado. Bajo $(S | \bar{t})$

$$\frac{1}{2} u^T \phi u \rightarrow \frac{1}{2} u^T S^T \phi S u$$

y ya que el vector columna u puede ser considerado arbitrario

$$S^T \phi S = \phi$$

Así, si las posiciones (l_1, K_1) y (l_2, K_2) pasan a (L_1, K_1) y (L_2, K_2) , entonces

$$\phi_{\alpha\beta}(L_1 K_1, L_2 K_2) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} \phi_{\mu\nu}(l_1 K_1, l_2 K_2) S_{\beta\nu} \quad (3.28)$$

A fin de llevar a cabo la reducción del tensor de las constantes de fuerza, es necesario considerar el subgrupo \mathcal{G} de operaciones que (1) dejan el cristal invariante, y (2) deja el par de lugares $(l_1 K_1)$ y $(l_2 K_2)$ invariantes. Para las operaciones $(S | \bar{t}) \in \mathcal{G}$, se obtiene la siguiente interrelación entre los elementos $\phi_{\alpha\beta}(l_1 K_1, l_2 K_2)$

$$\phi_{\alpha\beta}(l_1 K_1, l_2 K_2) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} \phi_{\mu\nu}(l_1 K_1, l_2 K_2) \quad (3.29)$$

Estas condiciones serán las que utilizaremos más adelante, cuando queramos simplificar la forma general de las matrices a emplear en los modelos de Born-von Kármán y de ion-rigido del cuarzo.

La determinación de las frecuencias propias de la ecuación secular

$$\det |\omega^2 - D| = 0 \quad (3.30)$$

lleva consigo la diagonalización de la matriz D , de orden $3rN \times 3rN$, pero el uso de la teoría de grupos lleva ~~xxx~~ a una considerable reducción de dicha complejidad. El número total de soluciones de (3.20) es igual al número total de grados de libertad, $3rN$, pero ^{esta-} una simplificación considerable resulta del hecho de que los ~~grados~~ ~~de~~ ~~libertad~~ propios de un sistema físico deben transformarse de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría para dicho sistema. Para una red perfecta, el grupo de simetría es el grupo espacial del cristal, que contiene un grupo invariante ^{sub} de traslaciones puras según los vectores \bar{R}_1 de la red.

Vamos a restringir nuestra atención, por el momento, a las consecuencias de la periodicidad traslacional únicamente. Como es bien conocido, (18)-(21), las representaciones del grupo abeliano de las traslaciones puras de la red, $(1|\bar{R}_1)$, son factores de fase unidimensionales, $\exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_1)$, donde los vectores de onda \bar{k} vienen definidos por (2.6) sobre la red recíproca. Una consecuencia de este hecho es la regla general de que los estados propios de un sistema traslacionalmente invariante, consisten en excitaciones similares a ondas. En nuestro caso, estos estados propios son los fonones, y el parámetro \bar{k} tiene el significado físico de representar la cantidad de movimiento del fonón. La operación matemática de la transformación de Fourier, χ puede ser mirada, desde el punto de vista de la teoría de grupos, como una proyección sobre las representaciones caracterizadas por el vector de onda \bar{k} . La operación de la transformación de Fourier tendrá el efecto de diagonalizar parcialmente el Hamiltoniano \mathcal{H}_0 para el cristal perfecto y reducirá la ecuación secu-

lar (3.30) a una forma de bloques en que los subespacios ortogonales designados por los diferentes valores de k , están separados. Esta reducción en bloques simplifica notoriamente el problema de los valores propios, ya que será necesario diagonalizar una matriz $3r \times 3r$ en cada uno de los subespacios designados por los N diferentes vectores k en la primera zona de Brillouin.

Definamos ahora el operador de proyección

$$P_{\bar{k}} = \frac{1}{N} \sum_L \exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_L) \cdot T_L \quad (3.31)$$

donde T_L es un operador unitario que traslada cada punto de la malla un vector R_L . En la representación de malla del cristal, T_L puede definirse por las relaciones

$$T_L |1k\alpha\rangle = |1+L \ k \ \alpha\rangle$$

$$T_L = T_L \sum_{\alpha} |1k\alpha\rangle \langle 1k\alpha| = \sum_{\alpha} |1+L \ k \ \alpha\rangle \langle 1k\alpha| \quad (3.32)$$

$$T_{L_1} T_{L_2} = T_{L_1 + L_2}$$

$$T_L^{-1} = T_L^{\dagger} = T_{-L}$$

Es fácil demostrar que los operadores $P_{\bar{k}}$ satisfacen las reglas usuales de los operadores de proyección,

$$P_{\bar{k}} P_{\bar{k}'} = \delta_{\bar{k}, \bar{k}'} \cdot P_{\bar{k}} \quad (3.33a)$$

$$\sum_{\bar{k}} P_{\bar{k}} = 1 \quad (3.33b)$$

$$P_{\bar{k}}^{\dagger} = P_{\bar{k}} \quad (3.33c)$$

La relación (3.31) puede ser invertida, usando (3.7)

$$T_L = \sum_{\bar{k}} \exp(-i\bar{k} \cdot \bar{R}_L) P_{\bar{k}} \quad (3.34)$$

y expresa la descomposición del operador unitario T_L en una suma de proyecciones sobre los subespacios ortogonales designados por \bar{k} . El valor propio de T_L en el subespacio \bar{k} es $\exp(-i\bar{k} \cdot \bar{R}_L)$ y esto puede ser expresado como $T_L P_{\bar{k}} = \exp(-i\bar{k} \cdot \bar{R}_L) P_{\bar{k}}$. En la representación de malla del cristal

$$P_{\bar{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} |1+\bar{L}, \mathbf{k} \alpha\rangle \exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_L) \langle 1\mathbf{k} \alpha| \quad (3.35)$$

que puede escribirse

$$P_{\bar{k}} = \sum_{\alpha} |\bar{k}, \mathbf{k} \alpha\rangle \langle \bar{k}, \mathbf{k} \alpha| \quad (3.36)$$

donde hemos definido $n\bar{k}$ un conjunto de vectores

$$|\bar{k}, \mathbf{k} \alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_k} \sum_{\ell} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_\ell} |1\mathbf{k} \alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} P_{\bar{k}} |0\mathbf{k} \alpha\rangle \quad (3.37)$$

este conjunto de vectores satisfacen una condición de ortogonalidad

$$\langle \bar{k}, \mathbf{k} \alpha | \bar{k}', \mathbf{k}' \beta \rangle = \delta_{\bar{k}\bar{k}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.38)$$

Así pues, cada uno de los subespacios ortogonales de dimensión $3r$, designado por \bar{k} , puede ser abarcado por el conjunto de vectores ortogonales $|\bar{k}, \mathbf{k} \alpha\rangle$. El factor de fase $\exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_k)$ fué incluido arbitrariamente en la definición (3.37) a fin de estar de acuerdo con la actual literatura. El hecho de la invariancia dinámica de la malla bajo una traslación $\{1/\bar{R}_L\}$ puede ser expresado matemáticamente como

$$T_L D T_L^{-1} = D \quad (3.39)$$

esta es justamente la condición

$$D_{\alpha\beta}(1\mathbf{k}, 1'\mathbf{k}') = D_{\alpha\beta}(1+\bar{L}, \mathbf{k}; 1'+\bar{L}, \mathbf{k}') \quad (3.40)$$

Así, la matriz dinámica D conmute con los operadores T_L :

$$[T_L, D] = 0$$

Multiplicando esta última expresión por $\exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_L)$ y sumando sobre todos los puntos \bar{R}_L de la malla, se obtiene

$$P_{\bar{k}} D = D P_{\bar{k}} \quad (3.41)$$

y de (3.33a) y (3.33b) que

$$D = \sum_{\bar{k}} P_{\bar{k}} D P_{\bar{k}} \quad (3.42)$$

Así pues, D puede descomponerse también en suma de proyecciones sobre los N subespacios ortogonales, diferentes y de dimensión $3r \times 3r$ designados por el vector de onda \bar{k} . La ecuación (3.42) pasa a ser

$$D = \sum_{\bar{k}} \sum_{\alpha, \beta} |\bar{k}, \alpha\rangle D_{\alpha\beta}(\bar{k} | \bar{k}) \langle \bar{k}, \beta| \quad (3.43)$$

donde se ha definido

$$D_{\alpha\beta}(\bar{k} | \bar{k}) = \langle \bar{k}, \alpha | D | \bar{k}, \beta \rangle \quad (3.44)$$

$D_{\alpha\beta}(\bar{k} | \bar{k})$ es la transformada de Fourier de la matriz dinámica,

$$D_{\alpha\beta}(\bar{k} | \bar{k}) = \sum_{\mathbf{e}} \exp(-i\bar{k} \cdot (\bar{R}_{1\mathbf{k}} - \bar{R}_{1\mathbf{k}'})) D_{\alpha\beta}(\mathbf{e} | \mathbf{e}) \quad (3.45)$$

Estas ecuaciones han mostrado que D tiene estados propios $|\bar{k}, \dots\rangle$ que pueden designarse por la cantidad de movimiento \bar{k} . La reducción de D a forma de bloque hace posible factorizar la ecuación secular

$$\det \left[1 - \frac{D}{\omega^2} \right] = \prod_{\bar{k}} \det \left[1 - \frac{P_{\bar{k}} D P_{\bar{k}}}{\omega^2} \right] = 0 \quad (2.46)$$

Hay también operaciones de simetría rotacional para D y podría discutirse una caracterización de los estados $|\bar{k}, \dots\rangle$ en términos de las representaciones del grupo espacial total. Esto llevaría consigo una consideración del grupo del vector \bar{k} , que consiste de todas las operaciones que mantienen invariante a \bar{k} . No necesitamos introducirnos mas en este terreno, que lle-

va consigo una complejidad considerable de cálculos. Solo necesitamos hacer constar que, para cada vector de onda \bar{k} , el subespacio de \bar{k} es de dimensión $3r$ y los estados propios de D pueden ser designados por $|\bar{k}, \sigma\rangle, \sigma=1, 2, 3, \dots, 3r$. Cuando $\bar{k} = 0$, el grupo pasa a ser el grupo puntual de la clase del cristal.

Para una discusión mas detallada de los grupos espaciales y sus representaciones, puede hacerse referencia al artículo de Koster (22), donde se ha hecho una detallada revisión del tema. La presente discusión se limita a los resultados básicos que se relacionan con este trabajo.

Así pues, los vectores base en cada uno de los \bar{K} diferentes y ortogonales subespacios \bar{k} se escogen como aquellos que diagonalizan la matriz dinámica en dichos subespacios:

$$D |\bar{k}, \sigma\rangle = \omega_{\bar{k}\sigma}^2 |\bar{k}, \sigma\rangle \quad (3.47)$$

$$\langle \bar{k}, \sigma | D = \omega_{\bar{k}\sigma}^2 \langle \bar{k}, \sigma |$$

Esta ecuación define los modos propios de los fonones, que están caracterizados por una cantidad de movimiento \bar{k} y un índice de rama $\sigma=1, 2, \dots, 3r$. En términos de los estados $|\bar{k}, \sigma\rangle$ podremos escribir

$$P_{\bar{k}} = \sum_{\sigma} |\bar{k}, \sigma\rangle \langle \bar{k}, \sigma| \quad (3.48)$$

$$D = \sum_{\bar{k}, \sigma} |\bar{k}, \sigma\rangle \omega_{\bar{k}\sigma}^2 \langle \bar{k}, \sigma| \quad (3.49)$$

y

$$\langle \bar{k}, \sigma | \bar{k}', \sigma' \rangle = \delta_{\bar{k}\bar{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (3.50)$$

Definamos ahora la relación entre el conjunto de vectores propios $|\bar{k}, \sigma\rangle$ y el de vectores $|\bar{k}, k, \sigma\rangle$ encontrados directamente

anteriormente (y que también cubren el subespacio \bar{k}). Si usamos (3.36),

$$|\bar{k}\sigma\rangle = P_{\bar{k}} |\bar{k}\sigma\rangle = \sum_{\alpha} |\bar{k}, k_{\alpha}\rangle \langle \bar{k}, k_{\alpha} | \bar{k}\sigma\rangle = \sum_{\alpha} w_{\alpha} (k | \bar{k}\sigma) |\bar{k}, k_{\alpha}\rangle \quad (3.51)$$

donde hemos definido

$$w_{\alpha} (k | \bar{k}\sigma) = \langle \bar{k}, k_{\alpha} | \bar{k}\sigma\rangle \quad (3.52)$$

Las cantidades $w_{\alpha} (k | \bar{k}\sigma)$ representan los coeficientes que permiten construir a los estados propios $|\bar{k}\sigma\rangle$ como una combinación lineal de $|\bar{k}, k_{\alpha}\rangle$ en el subespacio \bar{k} . De (3.51)

$$D |\bar{k}\sigma\rangle = \sum_{\alpha} D |\bar{k}, k_{\alpha}\rangle w_{\alpha} (k' | \bar{k}\sigma) = \omega_{\bar{k}\sigma}^2 |\bar{k}\sigma\rangle \quad (3.53)$$

Multipliando por $\langle \bar{k}, k_{\alpha} |$ a la izquierda y usando las definiciones (3.44) y (3.52) obtenemos

$$\sum_{\alpha} D_{\alpha\beta} (\bar{k} | k k') w_{\beta} (k' | \bar{k}\sigma) = \omega_{\bar{k}\sigma}^2 w_{\alpha} (k | \bar{k}\sigma) \quad (3.54)$$

Las ecuaciones (3.36), (3.48) y (3.49) pueden usarse para obtener:

$$\sum_k \hat{w}^*(k | \bar{k}\sigma) \cdot \hat{w}(k | \bar{k}\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (3.55)$$

$$\sum_{\sigma} \hat{w}^*(k | \bar{k}\sigma) \cdot \hat{w}(k' | \bar{k}\sigma) = \tilde{1} \delta_{kk'} \quad (3.56)$$

$$D_{\alpha\beta} (\bar{k} | k k') = \sum_{\sigma} w_{\alpha} (k | \bar{k}\sigma) \omega_{\bar{k}\sigma}^2 (k' | \bar{k}\sigma) \quad (3.57)$$

Todo lo que queda es determinar las propiedades de la transformación entre los vectores base $|k_{\alpha}\rangle$ en la representación de puntos de la malla cristalina y los vectores base $|\bar{k}\sigma\rangle$ en la representación del espacio de cantidades de movimiento:

$$|\bar{k}\sigma\rangle = \sum_{\kappa\alpha} |1\kappa\alpha\rangle \langle 1\kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle \quad (3.58)$$

la función de transformación $\langle 1\kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle$ depende de \bar{R}_1 solamente a través de un factor de fase

$$\langle 1\kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle = \langle 0\kappa\alpha|T_1^+|\bar{k}\sigma\rangle = e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}_1} \langle 0\kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle \quad (3.59)$$

y usando (3.37b) se obtiene

$$\langle \bar{k}, \kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle = \sqrt{N} e^{-i\bar{k}\cdot\bar{R}_{1\kappa}} \langle 0\kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle \quad (3.60)$$

Por definición, la parte izquierda de (3.60) es igual a $w_\alpha(\kappa|\bar{k}\sigma)$ con lo que la función de transformación $\langle 1\kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle$ pasa a ser

$$\langle 1\kappa\alpha|\bar{k}\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\bar{k}\cdot\bar{R}_{1\kappa}) w_\alpha(\kappa|\bar{k}\sigma) \quad (3.61)$$

Formalmente, las relaciones entre las posibles representaciones matriciales, pueden quedar resumidas en un conjunto de ecuaciones que definen la transformación lineal entre los vectores base:

$$|1\kappa\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{k}\sigma} e^{-i\bar{k}\cdot\bar{R}_{1\kappa}} w_\alpha^*(\kappa|\bar{k}\sigma) |\bar{k}\sigma\rangle \quad (3.62a)$$

$$|\bar{k}\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\kappa\alpha} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}_{1\kappa}} w_\alpha(\kappa|\bar{k}\sigma) |1\kappa\alpha\rangle \quad (3.62b)$$

Así pues, hemos llevado a cabo una transformación lineal unitaria de los vectores base $|1\kappa\alpha\rangle$ de la representación de "puntos de la malla cristalina" a un conjunto de vectores base $|\bar{k}\sigma\rangle$ que diagonalizan la matriz dinámica D y definen la representación en el "espacio de las cantidades de movimiento". El Hamiltoniano (§.24) para el cristal perfecto puede escribirse como:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}\sigma} \left[\dot{Q}^+(\bar{k}\sigma) \dot{Q}(\bar{k}\sigma) + \omega_{\bar{k}\sigma}^2 Q^+(\bar{k}\sigma) Q(\bar{k}\sigma) \right] \quad (3.63)$$

donde se ha definido $Q(\bar{k}\sigma)$ como el elemento matricial $\langle \bar{k}\sigma|Q$ de la matriz (columna) Q en la representación del espacio de las

cantidades de movimiento,

$$Q(\bar{k}\sigma) = \langle \bar{k}\sigma | Q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\kappa\alpha} e^{-i\bar{k}\cdot\bar{R}_{1\kappa}} w_{\alpha}^*(\kappa | \bar{k}\sigma) \langle 1\kappa\alpha | Q \quad (3.64)$$

Hay que hacer constar que hemos definido $Q = M^{\frac{1}{2}} u$, de forma que $\langle 1\kappa\alpha | Q = M^{\frac{1}{2}} u_{\alpha}(1\kappa)$. Haciendo uso de la relación inversa, (3.62a), es posible expresar los desplazamientos $u_{\alpha}(1\kappa)$ en términos de las coordenadas del modo normal de los fonones $Q(\bar{k}\sigma)$:

$$u_{\alpha}(1\kappa) = \frac{1}{(NM_{\kappa})^{\frac{1}{2}}} \sum_{\bar{k}\sigma} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}_{1\kappa}} w_{\alpha}(\kappa | \bar{k}\sigma) Q(\bar{k}\sigma) \quad (3.65)$$

Si tomamos el elemento matricial $\langle \bar{k}\sigma |$ de la ecuación matricial de movimiento (3.26), obtenemos inmediatamente las ecuaciones familiares del oscilador armónico para las coordenadas de los modos normales de los fonones

$$\ddot{Q}(\bar{k}\sigma) + \omega_{\bar{k}\sigma}^2 Q(\bar{k}\sigma) = 0 \quad (3.66)$$

Las ecuaciones (3.61) y (3.62) serán muy útiles en nuestro trabajo para facilitar la transformación al espacio de las cantidades de movimiento.

Ya que son los modos ópticos de gran longitud de onda del cristal, los que son importantes en la dispersión de la luz, discutiremos las simetrías de los modos para $\bar{k} = 0$.

Capítulo VI

MODOS NORMALES DE VIBRACION DEL CUARZO.

4.1 Introducción

Para el estudio de los modos de vibración normales de un cristal, el método más directo es el de aplicación de la Teoría de Grupos. Su empleo resuelve inmediatamente el problema de la clasificación de sus términos electrónicos, esto es, de los niveles de energía para una situación dada de los núcleos. Dichos niveles se clasifican de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría puntual correspondiente a la configuración de los núcleos. Hay que precisar, sin embargo, que la clasificación así obtenida pertenece, únicamente a la configuración estable de los núcleos, ya que, en general, dicha simetría será destruida cuando se desplacen los mismos. Toda nuestra discusión se referirá a este caso, esto es, a las situaciones en que los desplazamientos de los núcleos, de existir, sean de pequeña amplitud. Esto está de acuerdo con la aproximación armónica que hemos tomado desde un principio. Si las vibraciones llegaran a ser de tal magnitud que sus desplazamientos dieran lugar a tener que considerar efectos anarmónicos, todo lo que sigue, y en general el estudio hecho, dejaría de ser aplicable.

Un estudio detallado de la teoría que emplearemos, puede verse en los textos especializados (23)-(25). En los apartados siguientes, en la aplicación a la estructura del cristal de cuarzo, daremos un breve resumen de la misma.

4.2 Modos normales de vibración del cuarzo tipo α

Los elementos de simetría del cuarzo α son: un eje 3 terciario helicoidal, normal al plano basal y que, como hemos visto, pasa por el origen en la Fig. 2, y un eje binario a través de cada átomo de Si, que corta al eje terciario ortogonalmente. La célula unidad tiene así un grupo de simetría D_3 , si consideramos, de acuerdo con Saksena, como operaciones de identidad, los desplazamientos de translación en la malla.

La tabla de caracteres, para el grupo D_3 , viene dada en la Tabla III. Como en nuestro caso tenemos 9 átomos en la célula unidad, existen 27 modos normales de vibración. En la Tabla V, tenemos los caracteres para la representación Γ_m , dimensión 27 obtenida tomando como base los 27 vectores x_i, y_i y z_i asociados a cada uno de los átomos de Si y O (1 1,9).

La regla general por la que pueden evaluarse los caracteres de la representación Γ_m es:

i) Solo contribuyen a los caracteres aquellas coordenadas que se transforman en ellas mismas por las operaciones de simetría de la molécula o, en nuestro caso, del cristal.

ii) Cada coordenada que se transforma en ella misma contribuye con $\pm(1 + 2 \cos(2\pi k/n))$ al carácter de Γ_m , donde $+$ es para rotaciones propias y $-$ para rotaciones impropias; n es el orden de la rotación y k es número de unidades de la rotación.

Una tabla de las contribuciones de cada coordenada a los caracteres de las diferentes operaciones, viene dada en la Tabla V.

El carácter Γ_m puede ser descompuesto ya fácilmente mediante los métodos estándar de la teoría de grupos (23)-(25),

TABLA III

Tabla de caracteres del grupo D_3 .

| D_3 | E | $2C_3$ | $3C_2$ | |
|-------|---|--------|--------|---|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy} ; \alpha_{zz}$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | (T_z) |
| E | 2 | -1 | 0 | $(T_x, T_y) (\alpha_{xx} - \alpha_{yy} ; \alpha_{xy}), (\alpha_{yz} ; \alpha_{zx})$ |

TABLA

Tabla de caracteres del grupo D_6 .

| D_6 | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3C_2'$ | $3C_2''$ | |
|-------|---|--------|--------|-------|---------|----------|--|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | T_z |
| E_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| E_1 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | $(T_x, T_y) (\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$ |
| E_2 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ |

TABLA V

CARACTERES DE LA REPRESENTACION Γ_m .

| D_3 | E | $2C_3$ | $3C_2$ |
|------------|----|--------|--------|
| Γ_m | 27 | 0 | -1 |

Justificación: mediante E, los 9 átomos permanecen invariantes $\Rightarrow \chi_E = 27$

por C_3 , ningún átomo permanece en su misma posición $\Rightarrow \chi_{C_3} = 0$

mediante C_2 , un solo átomo permanece inmóvil $\Rightarrow \chi_{C_2} = -1$ 6.

$$n^{(A_1)} = (27-3)/6 = 4$$

$$n^{(A_2)} = (27-3)/6 = 5$$

$$n^{(E)} = (27-3)/6 = 9$$

| D_6 | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3C_2'$ | $3C_2''$ |
|------------|----|--------|--------|-------|---------|----------|
| Γ_m | 27 | 0 | 0 | -3 | -3 | -1 |

en términos de la representación irreducible D_3 . El número de veces que una representación irreducible α ~~xixix~~ ocurre, viene dada por

$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_s \chi(s) \chi^\alpha(s)^* \quad (4.1)$$

donde h es el orden del grupo. (El método descrito aquí está basado en el trabajo original de Wigner (26), que fué el primero en discutir los modos normales de los sistemas simétricos) Se obtiene así:

$$\Gamma_m = 4 A_1 + 5 A_2 + 9 E \quad (4.2)$$

Tres de estos modos se refieren a traslaciones y como estas se transforman según x, y, z , kde acuerdo con la tabla III, la representación Γ_T (T: translación), se reduce a

$$\Gamma_T = A_2 + E \quad (4.3)$$

La representación correspondiente a los 24 modos normales de vibración, viene dada pues por

$$\Gamma_v = \Gamma_m - \Gamma_T = 4 A_1 + 4 A_2 + 8 E \quad (4.4)$$

Las especies no degeneradas A_1 , totalmente simétricas, son activas en Raman e inactivas en el infrarrojo (23)-(24). Las no degeneradas A_2 , son inactivas en Raman y activas en el infrarrojo para el rayo extraordinario. Las ocho doblemente degeneradas E , son activas en ambos, Raman e infrarrojo (para el rayo ordinario). Estas vibraciones corresponden a vibraciones del cuarzo con la periodicidad de la malla, y son las denominadas vibracio-

nes ópticas. Las tres correspondientes a Γ_T son los modos acústicos.

4.3 Modos normales de vibración del cuarzo tipo β

Los elementos de simetría del cuarzo tipo β son, según hemos visto anteriormente, un eje de orden 6, normal al plano basal (equivalente al ternario del α); dos terciarios y uno binario, en iguales posiciones que el anterior; uno binario a través de cada átomo de silicio, y otro, también binario, a través de cada pareja de átomos de oxígeno, opuestos en cada exágono interior. La célula unidad tiene así un grupo de simetría D_6 , con átomos de Si en posiciones D_2 y de O en C_2 . La tabla de caracteres para dicho grupo, es la mostrada en la Tabla IV. De igual forma a como se hizo para el tipo α , se obtiene la siguiente representación:

$$\Gamma_m = A_1 + 3B_1 + 3A_2 + 2B_2 + 5E_1 + E_2$$

$$\Gamma_T = A_2 + E_1$$

$$\Gamma_v = \Gamma_m - \Gamma_T = A_1 + 3B_1 + 2A_2 + 2B_2 + 4B_1 + 4E_2$$

Los modos A_1 y E_2 son activos en Raman; los modos A_2 son activos en el infrarrojo; los E_1 son, al mismo tiempo, activos en Raman y en el infrarrojo, mientras que las vibraciones del tipo B son prohibidas en ambos efectos.

La correlación de los modos, para los ~~en~~ cuarzos tipo α y β está mostrada en la Tabla VI.

TABLA VI

CORRELACION ENTRE LOS MODOS DE VIBRACION
EN LOS CUARZOS α Y β .

| CUARZO | CUARZO |
|--------|--------------------|
| D_3 | D_6 |
| $4A_1$ | A_1 $3 B_2$ |
| $4A_2$ | $2 A_2$ $2 B_1$ |
| $8 E$ | $4 E_1$ $4 E_2$ |

Las especies A_1 , A_2 , B_1 y B_2 , han sido llama-
das A, B, C y D, respectivamente, por varios au-
tores. Nuestra notación sigue a Herzberg(37)

Capítulo V

FACTORIZACION DE LA ECUACION SECULAR

5.1. Introducción

Como hemos visto anteriormente, la determinación de las frecuencias, modos y coordenadas, normales, depende de la solución de la ecuación secular (3.30). Según veremos, esta ecuación puede ser factorizada si se hace una adecuada elección de coordenadas. Para ello, se formarán unas nuevas, combinación lineal de las antiguas, tales que la dicha combinación (o coordenada nueva), pertenece a una de las especies de simetría del grupo puntual de la estructura que estamos estudiando. La demostración de que con dicha elección de nuevas coordenadas se logra la factorización, puede verse en los textos especializados (23), un breve resumen de la cual se da en el Apéndice A.

Un resumen puede ser el siguiente:

Si se usan coordenadas simétricas, la ecuación secular factorizará en d factores iguales para cada una de las especies $\Gamma^{(d)}$ (representación irreducible) que ocurren en la estructura de la representación formada por la coordenadas. El grado de un factor dado, es el número de coordenadas simétricas que aparecen en el mismo, esto es, el número h determinado en (4.1)

A fin de llevar a la práctica la factorización de la ecuación secular, es necesario primero construir las coordenadas simétricas.

Hay varios tipos de coordenadas simétricas. Pueden dividirse, en general, en dos grupos: coordenadas simétricas internas y coordenadas simétricas externas. Las primeras consisten, normal

en combinaciones lineales de coordenadas internas, esto es, cambios en las distancias interatómicas y ángulos de la molécula. Las externas no son sino combinaciones de las coordenadas de los desplazamientos cartesianos. Debido principalmente al planteamiento inicial de nuestro problema y a que la matriz original, la matriz dinámica, ha sido calculada para las coordenadas externas del sistema, haremos uso del segundo tipo.

Las reglas generales a que debemos atenernos en su formación pueden ser resumidas como sigue (de nuevo hacemos referencia a la literatura especializada para una mas amplia exposición de las mismas):

i) Coordenadas no degeneradas.

Las coordenadas simétricas no degeneradas pueden ser fácilmente escritas por medio de una regla (23) que relaciona los caracteres $\chi_R^{(s)}$ para una determinada especie. La ecuación que nos las da es:

$$S^{(s)} = \mathcal{N} \sum_R \chi_R^{(s)} RS \quad (5.1)$$

donde RS es la coordenada en que se transforma S mediante la operación R. La suma ha de tomarse solamente sobre aquellas operaciones R necesarias para generar todas las S; aunque puede obtenerse un resultado correcto si se emplean todas las operaciones del grupo. \mathcal{N} Es un factor de normalización.

ii) Regla modificada para casos degenerados. Orientación.

Una regla similar a la anterior permite la construcción de coordenadas simétricas degeneradas. En los casos de degeneración, tendremos pares o triplete de coordenadas simétricas de la misma especie y del mismo conjunto externo, pero ya que los diferentes componentes degenerados, dan lugar a factores idénticos del

determinante secular (Apéndice A y (23)), es innecesario considerar mas que un representante de cada conjunto degenerado. En el caso de que haya varios conjuntos de coordenadas externas que contribuyen a la misma especie degenerada, como es nuestro caso, hay que hacer la modificación de la regla anterior a que todos los conjuntos de coordenadas han de estar igualmente orientados. Esta orientación tiene el siguiente significado: la combinación lineal ha de escogerse de forma que exhiba exactamente las mismas propiedades de simetría que el S usado para la generación del primer conjunto. No damos aquí la demostración, que puede verse en (23).

Una vez obtenidas las diferentes coordenadas simétricas en cada especie, queda unicamente la etapa final de su ortogonalización. Pero puede hacerse facilmente mediante los métodos clásicos, que ya se suponen conocidos.

5.2. Coordenadas simétricas para el cuarzo α .

Puede verse fácilmente, *a priori*, que las coordenadas simétricas que nos aparecerán, estarán divididas en cuatro grupos. Por una parte, los diferentes conjuntos de átomos (oxígenos y silicios) pueden ser tratados de forma separada, ya que ninguna operación de simetría los mezclará. Además, las coordenadas z están también perfectamente separadas de las x e y , con lo que en total obtenemos los cuatro grupos a que hemos hecho mención antes.

No vamos a especificar aquí todas y cada una de las tablas usadas en la obtención de las coordenadas simétricas. Unicamente tomaremos un ejemplo de cada conjunto y los demás se harían de idéntica forma.

Así, tomando como primera coordenada $S = z_1$, obtenemos la Tabla VII. Haciendo uso ahora de (5.1), se llega a

$$S_{z_1}(A_1) = 0$$

$$S_{z_1}(A_2) = (z_1 + z_2 + z_3)/\sqrt{3}$$

$$S_{z_1}(E) = (2z_1 - (z_2 + z_3))/\sqrt{6}$$

Tomando ahora como S la z_4 , se obtiene la Tabla VII y las siguientes coordenadas simétricas:

$$S_{z_4}(A_1) = ((z_4 - z_9) - (z_5 - z_8) + (z_6 - z_7))/\sqrt{6}$$

$$S_{z_4}(A_2) = (\sum_i z_i)/\sqrt{6}, \quad i = 4, 9$$

$$S_{z_4}(E) = (2z_4 - z_6 - z_8)/\sqrt{6}$$

TABLA VII

| | z_1 | z_2 | z_3 | $\chi(A_1)$ | $\chi(A_2)$ | $\chi(A_3)$ |
|--------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|
| E | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| $2C_3$ | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| $3C_2$ | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 0 |

| | z_4 | z_5 | z_6 | z_7 | z_8 | z_9 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E | 1 | | | | | |
| $2C_3$ | | | 1 | | 1 | |
| $3C_2$ | | -1 | | -1 | | -1 |

Igual se haría para las demás coordenadas. Como ejemplo, daremos algunas de las obtenidas.

Para $S = x_1$:

$$S_{x_1}(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (x_1 - \frac{1}{2}(x_2 + x_3) + \frac{\sqrt{3}}{2} (y_2 - y_3))$$

$$S_{x_1}(A_2) = 0$$

$$S_{x_1}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2x_1 + \frac{1}{2}(x_2 + x_3) - \frac{\sqrt{3}}{2} (y_2 - y_3))$$

Para $S = x_4$:

$$S_{x_4}(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} ((x_4 + x_9) - \frac{1}{2}(x_5 + x_8) - \frac{1}{2}(x_6 + x_7) + \frac{\sqrt{3}}{2} (y_5 - y_8) + \frac{\sqrt{3}}{2} (y_6 - y_7))$$

$$S_{x_4}(A_2) = \frac{1}{\sqrt{6}} ((x_4 - x_9) + \frac{1}{2}(x_5 - x_8) - \frac{1}{2}(x_6 - x_7) - \frac{\sqrt{3}}{2} (y_5 - y_8) + \frac{\sqrt{3}}{2} (y_6 - y_7))$$

$$S_{x_4}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2x_4 + \frac{1}{2}(x_6 + x_8) - \frac{\sqrt{3}}{2} (y_6 - y_8)]$$

Como ya hemos dicho, idéntico método se seguiría para la obtención de las demás coordenadas simétricas. No vamos a detallar todo el camino seguido, ya que, aparte de considerablemente largo, no aportaría ningún detalle nuevo. Solo se darán pues los resultados finales.

Para el conjunto de modos con simetría A_1 , que como ya se ha dicho anteriormente, son cuatro, hay consecuentemente otras cuatro coordenadas simétricas. Las obtenidas son las detalladas en la Tabla VII]. En ella puede verse que debido a las propiedades enteramente análogas de los conjuntos de coordenadas exter-

TABLA VIII

Coordenadas simétricas de los modos A_1 .

| | |
|---------------------|---|
| $S_{1\alpha}^{A_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}((x_4 - x_9) - (x_5 - x_8) + (x_6 - x_7))$ |
| $S_{2\alpha}^{A_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{3}}(x_1 - \frac{1}{2}(x_2 + x_3) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y_2 - y_3))$ |
| $S_{3\alpha}^{A_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}((y_4 - y_9) + \frac{1}{2}((y_5 - y_8) - (y_6 - y_7))) +$ $+ \frac{\sqrt{3}}{2}((x_5 + x_8) - (x_6 + x_7))$ |
| $S_{4\alpha}^{A_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}((x_4 + x_9) - \frac{1}{2}((x_5 + x_8) + (x_6 + x_7)))$ $+ \frac{\sqrt{3}}{2}((y_5 - y_8) + (y_6 - y_7))$ |

nas $(x_i, y_i; i = 1, 3)$ y $(x_j, y_j; j = 4, 9)$, las coordenadas simétricas S_2^{A1} y S_4^{A1} son similares y, de hecho, podría haberse obtenido la S_4^{A1} directamente de la S_2^{A1} con solo hacer los cambios

$$x_1 \rightarrow (x_4 + x_9) ; \quad x_2 \rightarrow (x_5 + x_8) \quad \dots$$

y así sucesivamente. Veremos que esta conclusión es completamente general para todos los modos de las diferentes simetrías.

Vemos también que todos los modos son ortogonales de forma directa entre sí. Este resultado, obtenido como ya se ha dicho aquí directamente, no ocurre en general. Normalmente ocurrirá que fueran linealmente independientes, pero no ortogonales. Ya veremos que eso será lo que ocurra en los otros modos. Lo que procede en ese caso es recurrir al método de ortogonalización de Smith. Que será lo que hagamos.

Para los modos de simetría A_g , ya hemos visto que debido a que hay cinco de este tipo, habremos de tener cinco coordenadas simétricas. El resultado final es el mostrado en la Tabla IX. Pero aquí conviene hacer unas pequeñas indicaciones de cómo han sido obtenidas. Las tres primeras fueron calculadas de la forma directa que ya se ha indicado en párrafos anteriores. Pero las dos últimas no. Las obtenidas de forma directa fueron:

$$\text{de } x_1: \quad \mathcal{N}(x_1 + x_2 + x_3)$$

$$\text{y de } x_4: \quad \mathcal{N}(x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9)$$

Vemos que ambas consisten en movimientos de los átomos de Si, en el primer caso, y de O en el segundo. Tomando ambas aisladas, aparece un desplazamiento del centro de masas del sistema.

TABLA 1X

Coordenadas simétricas de los modos A_2 .

MODOS OPTICOS

| | |
|---------------------|--|
| $s_{1\alpha}^{A_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} (y_1 - \frac{1}{2} (y_2 - y_3) - \frac{\sqrt{3}}{2} (x_2 - x_3))$ |
| $s_{2\alpha}^{A_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((x_4 - x_9) + \frac{1}{2} ((x_5 - x_8) - (x_6 - x_7))) -$ $- \frac{\sqrt{3}}{2} ((y_5 + y_8) - (y_6 + y_7))$ |
| $s_{3\alpha}^{A_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((y_4 + y_9) - \frac{1}{2} ((y_5 + y_8) + (y_6 + y_7))) -$ $- \frac{\sqrt{3}}{2} ((x_5 - x_8) + (x_6 - x_7))$ |
| $s_{4\alpha}^{A_2}$ | $\frac{1}{3} (\sum_i z_i - \sum_j z_j) \quad i=1,3 \quad j=4,9$ |

MODO ACUSTICO

| | |
|---------------------|--|
| $s_{5\alpha}^{A_2}$ | $\frac{1}{3} (\sum_i z_i) \quad i = 1,9$ |
|---------------------|--|

Esto no es conveniente, ya que significa una mezcla de modos acústicos y ópticos. Y debido a las propiedades de los modos acústicos, que darán frecuencia cero para el caso de $\bar{k} = 0$, es aconsejable aislarlos para facilidades de cálculo. Y ello se consigue tomando una combinación lineal de ellos. Tomando simplemente la suma, obtenemos un modo totalmente acústico. Y tomando la diferencia, uno totalmente óptico. Esto es lo que se ha hecho. Y ha dado los resultados que pueden verse en la Tabla IX. Las nuevas coordenadas simétricas reúnen además la característica de que son ortogonales.

Un poco más complicado es ahora el cálculo de las coordenadas simétricas para los modos de simetría E. Ya hemos dicho en ii) de 5.1, que para los casos de modos degenerados hay que tomar combinaciones lineales de las coordenadas cartesianas, propiamente orientadas. Esto es, si partimos de una coordenada cualquiera para la construcción de la primera coordenada simétrica del conjunto, todas las demás han de tener exactamente las mismas propiedades simétricas que la primera, con respecto a un subgrupo determinado.

Así pues, si partimos, por ejemplo de la coordenada z_1 , y tomamos como subgrupo particular el C_2 , compuesto de las operaciones E y C_2 con respecto al átomo 1, debido a que por C_2 z_1 pasa a $-z_1$, esto es, es antisimétrico con respecto al subgrupo, todas las coordenadas externas que tomemos (o combinaciones lineales de ellas), han de tener igual propiedad. Las combinaciones que podemos tomar son así:

$$z_1 ; z_2 + z_3 ; y_1 ; y_2 + y_3 ; x_2 - x_3$$

$$y_4 + y_9 ; y_5 + y_8 ; y_6 ; y_7$$

$$x_4 - x_9 ; x_5 - x_8 ; x_6 - x_7$$

$$z_4 + z_9 ; z_5 + z_8 ; z_6 + z_7$$

de las que se obtienen las coordenadas simétricas (antisimétricas), que pueden verse en la Tabla XI.

El conjunto de coordenadas así calculado, es el que con más propiedad podría llamarse antisimétrico (como hemos hecho), con respecto al subgrupo C_2 , ya que al aplicarle, todas las coordenadas tomadas cambian de signo. El complementario con él habrá de ser simétrico, y podremos tomar como coordenada base la x_1 , que permanece como x_1 . Las otras coordenadas que podremos tomar son así:

$$x_1 ; x_2 + x_3 ; y_2 - y_3$$

$$z_2 - z_3 ; z_4 - z_9 ; z_5 - z_8 ; z_6 - z_7$$

$$x_4 + x_9 ; x_5 + x_8 ; x_6 + x_7$$

$$y_4 - y_9 ; y_5 - y_8 ; y_6 - y_7$$

y con ellas se obtiene el conjunto de coordenadas simétricas que puede verse en la ~~Tabla~~ Tabla X.

TABLA

Coordenadas simétricas de los modos E.

MODOS OPTICOS

| | |
|-----------------|--|
| $S_{1\alpha}^E$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} (x_1 - \frac{1}{2}(x_2 + x_3) - \frac{\sqrt{3}}{2}(y_2 - y_3))$ |
| $S_{2\alpha}^E$ | $\frac{1}{\sqrt{2}} (z_2 - z_3)$ |
| $S_{3\alpha}^E$ | $\frac{1}{2\sqrt{3}} (2(z_5 - z_8) + (z_4 - z_9) + (z_6 - z_7))$ |
| $S_{4\alpha}^E$ | $\frac{1}{2} ((z_4 - z_9) - (z_6 - z_7))$ |
| $S_{5\alpha}^E$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} (\sum_i x_i - \sum_j x_j) \quad i=1,3 \quad j=4,6$ |
| $S_{6\alpha}^E$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((y_5 - y_8) - ((y_4 - y_9) + (y_6 - y_7)))$ |
| $S_{7\alpha}^E$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((x_5 + x_8) - \frac{1}{2}((x_4 + x_9) + (x_6 + x_7))) - \frac{3}{2} ((y_4 - y_9) - (y_6 - y_7))$ |
| $S_{8\alpha}^E$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((y_5 - y_8) - \frac{1}{2}((y_4 - y_9) + (y_6 - y_7))) - \frac{\sqrt{3}}{2} ((x_4 + x_9) - (x_6 + x_7))$ |

TABLA XI (bis)

Coordenadas simétricas de los modos E.

MODO ACUSTICO

| $\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 x_i$ | $i = 1, 2, 3$ |
|--------------------------------|---------------|
|--------------------------------|---------------|

TABLA X

Coordenadas antisimétricas de los modos E.

MODO ACUSTICO

| $\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 y_i$ | $i = 1, 2, 3$ |
|--------------------------------|---------------|
|--------------------------------|---------------|

TABLA X (cont)

Coordenadas antisimétricas de los modos E.

MODOS OPTICOS

| | |
|---------------|---|
| $S_{1d}^{E'}$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} (y_2 - \frac{1}{2} (y_2 + y_3) + \frac{\sqrt{3}}{2} (x_2 - x_3))$ |
| $S_{2d}^{E'}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} (2x_2 - (x_2 + x_3))$ |
| $S_{3d}^{E'}$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} ((x_5 - x_8) + \frac{1}{2} ((x_4 - x_9) + (x_6 - x_7)))$ |
| $S_{4d}^{E'}$ | $\frac{1}{2\sqrt{3}} (2(x_5 + x_8) - ((x_4 + x_9) + (x_6 + x_7)))$ |
| $S_{5d}^{E'}$ | $\frac{1}{3} (\sum_i y_i - \sum_j y_j) \quad i=1,3 \quad j=4,9$ |
| $S_{6d}^{E'}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((x_5 - x_8) - ((x_4 - x_9) + (x_6 - x_7)))$ |
| $S_{7d}^{E'}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((y_5 - y_8) - \frac{1}{2} ((y_4 + y_9) + (y_6 + y_7)) + \frac{\sqrt{3}}{2} ((x_4 - x_9) - (x_6 - x_7)))$ |
| $S_{8d}^{E'}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((x_5 - x_8) + \frac{1}{2} ((x_4 - x_9) + (x_6 - x_7)) + \frac{\sqrt{3}}{2} ((y_4 + y_9) - (y_6 + y_7)))$ |

5.3 Coordenadas simétricas para el cuarzo β .

Para el cuarzo tipo β , el método seguido es esencialmente el mismo que para el α . La única diferencia estriba en la diferente simetría del cristal, que allí era D_3 y aquí D_6 . Como ejemplo, igual que hicimos anteriormente, se mostrarán algunas de las tablas utilizadas para la obtención de las coordenadas simétricas, dándose a continuación los resultados totales.

Tomándose como coordenada S , la z_1 , se obtiene la Tabla XII.

TABLA

| | z_1 | z_2 | z_3 | $\chi(A_1)$ | $\chi(A_2)$ | $\chi(E_1)$ | $\chi(E_2)$ | $\chi(E_1)$ | $\chi(E_2)$ |
|----------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| E | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| $2C_6$ | | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| $2C_3$ | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| C_2 | 1 | | | 1 | 1 | -1 | -1 | -2 | 2 |
| $3C_2'$ | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | 0 |
| $3C_2''$ | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | 0 |

de la que puede obtenerse:

$$S_{z_1}(A_1) = 0$$

$$S_{z_1}(A_2) = \frac{1}{\sqrt{3}} (z_1 + z_2 + z_3)$$

$$S_{z_1}(E_1) = 0$$

$$S_{z_1}(E_2) = 0$$

$$S_{z_1}(E_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2z_1 - z_2 - z_3]$$

$$S_{z_1}$$

Pocas novedades se verían del despliegue de todas las tablas calculadas. De ellas se obtienen las coordenadas simétricas que pueden verse en las Tablas XIII-XVIII.

De ellas puede sacarse una conclusión importantísima: que son exactamente las mismas que se habían obtenido para el cuarzo tipo α . La diferencia estriba en su diferente repartición. Pero esta repartición está totalmente de acuerdo con la equivalencia entre los modos de uno y otro tipo de simetría que hemos visto antes. Los resultados están pues de acuerdo con la teoría.

TABLA XIII

Coordenadas simétricas del modo A_1 (cuarzo β)

| | |
|--------------------|---|
| $s_{1\beta}^{A_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}((y_5 - y_9) + \frac{1}{2}(y_4 - y_9) + \frac{1}{2}(y_6 - y_7) + \frac{\sqrt{3}}{2}(x_4 + x_9) - \frac{\sqrt{3}}{2}(x_6 + x_7))$ |
|--------------------|---|

TABLA XIV

Coordenadas simétricas de los modos A_2 (β)

MODOS OPTICOS

| | |
|--------------------|--|
| $s_{1\beta}^{A_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}(4x_5 - x_9) + \frac{1}{2}(x_4 - x_9) + \frac{1}{2}(x_6 - x_7) - \frac{\sqrt{3}}{2}(y_4 + y_9) + \frac{\sqrt{3}}{2}(y_6 - y_7)$ |
| $s_{2\beta}^{A_2}$ | $\frac{1}{3}(\sum_i z_i - \sum_j z_j) \quad i=1,3 \quad j=4,9$ |

MODO ACUSTICO

| | |
|--------------------|---------------------------------------|
| $s_{3\beta}^{A_2}$ | $\frac{1}{3}(\sum_i z_i) \quad i=1,9$ |
|--------------------|---------------------------------------|

TABLA XV

Coordenadas simétricas de los modos E_1 (β)

| | |
|--------------------|---|
| $s_{1\beta}^{E_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{3}}(y_1 - \frac{1}{2}(y_2 + y_3) - \frac{\sqrt{3}}{2}(x_2 - x_3))$ |
| $s_{2\beta}^{E_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}((y_5 + y_9) - \frac{1}{2}(y_4 + y_9) - \frac{1}{2}(y_6 + y_7) - \frac{\sqrt{3}}{2}(x_4 - x_9) + \frac{\sqrt{3}}{2}(x_6 - x_7))$ |

TABLA XVI

Coordenadas simétricas de los modos B_2 (β)

| | |
|--------------------|--|
| $s_{1\beta}^{B_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left[x_1 - \frac{1}{2} (x_2 + x_3) + \frac{\sqrt{3}}{2} (y_2 - y_3) \right]$ |
| $s_{2\beta}^{B_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((z_4 - z_9) + (z_5 - z_8) + (z_6 - z_7))$ |
| $s_{3\beta}^{B_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((x_5 + x_8) - \frac{1}{2}(x_4 + x_9) - \frac{1}{2}(x_6 + x_7) + \frac{\sqrt{3}}{2} (y_4 - y_9) - \frac{\sqrt{3}}{2} (y_6 - y_7))$ |

TABLA XVII

Coordenadas simétricas de los modos E_1 (β)

MODOS ACUSTICOS

| | |
|--------------------|--|
| $s_{5\beta}^{E_1}$ | $\frac{1}{3} \left(\sum_i x_i \right) \quad i = 1, 9$ |
|--------------------|--|

MODOS OPTICOS

| | |
|--------------------|--|
| $s_{1\beta}^{E_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{3}} \left[x_1 - \frac{1}{2} (x_2 + x_3) - \frac{\sqrt{3}}{2} (y_2 - y_3) \right]$ |
| $s_{2\beta}^{E_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}} ((z_5 - z_8) + \frac{1}{2}(z_4 - z_9) + \frac{1}{2}(z_6 - z_7))$ |

TABLA XVII (cont)

| | |
|--------------------|--|
| $s_{3\beta}^{H_1}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}((x_5 + x_8) - \frac{1}{2}((x_4 + x_9) + (x_6 + x_7)) - \frac{\sqrt{3}}{2}((y_4 - y_9) - (y_6 - y_7)))$ |
| $s_{4\beta}^{H_1}$ | $\frac{1}{3}((\sum_i x_i) - (\sum_j x_j)) \quad , \quad i=1,3; \quad j=4,9$ |

TABLA XVIII

Coordenadas simétricas de los modos Φ_2 ()

| | |
|--------------------|---|
| $s_{1\beta}^{H_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 - x_3)$ |
| $s_{2\beta}^{H_2}$ | $\frac{1}{2}((x_4 - x_9) - (x_6 - x_7))$ |
| $s_{3\beta}^{H_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}(2(y_5 - y_8) + \frac{1}{2}((y_4 - y_9) + (y_6 - y_7)) - \frac{\sqrt{3}}{2}((x_4 + x_9) - (x_6 + x_7)))$ |
| $s_{4\beta}^{H_2}$ | $\frac{1}{\sqrt{6}}(((y_4 - y_9) + (y_6 - y_7)) - (y_5 - y_8))$ |

Capítulo VI

MODELOS DE FUERZA PARA EL CUARZO

6.1 Introducción

Diferentes tipos de modelos de fuerza pueden ser tomados, cuando se estudia un determinado cristal se trate. Bajo un punto de vista físico interesará, desde un principio, en el que, dando un mayor número de concordancias con la experimentación, menos parámetros hayan de ser introducidos. Todo refinamiento que intente hacerse en un determinado modelo, llevará consigo la introducción de un mayor número de parámetros a ajustar. Mientras la cantidad de datos experimentales sea superior al número de ellos, el modelo funcionará bien, comenzando los problemas para un número de problemas mayor que el de datos. Habrá que introducir experimentación con dispersión de neutrones, donde $\vec{k} \neq 0$, y ello lleva consigo muchos problemas.

El camino a seguir, normalmente, parte del modelo de Born-von Kármán (16), (27). En él se consideran únicamente, interacciones entre iones contiguos, tomándose lo que se denominan contribuciones no-coulombianas de corto alcance. Para la determinación del número de parámetros se hace empleo tan solo de la simetría del cristal en estudio. Un ajuste de ellos, por medio normalmente de programa de computador, a datos experimentales, conducirá a unos ciertos valores, que podrán ser empleados posteriormente para ver la concordancia del modelo con la experimentación.

Si este modelo tuviera discrepancias con la realidad, el paso siguiente sería tomar un modelo de ion-rígido. En él, apar-

te de las contribuciones no coulombianas de corto alcance, se toman otras que incluyen los potenciales coulombianos de largo alcance, introduciéndose así un nuevo parámetro que es la carga iónica. Ambos modelos coinciden para una carga iónica cero.

Otros nuevos modelos, bastante más complicados ya, pueden ser introducidos. El más utilizado es el modelo de "cáscara". En él, la suposición que se hace, es que existe una capa de electrones (cáscara), sin masa, que es polarizable. La primera etapa sería la introducción de dicha cáscara, únicamente para los iones más polarizables. En la segunda, modelo de cáscara expandida, dichas capas se incluyen para todos los iones, siendo diferente según el tipo de ion de que se trate. Finalmente, existe un modelo denominado de cáscara fluctuante ("breathing shell"), en el que dicha cáscara puede variar de tamaño esféricamente, de una manera armónica. Como ya puede comprenderse, el número de parámetros que aparecen en este último es muy elevado. Tanto que en muy contadas ocasiones ha sido aplicado con éxito.

En nuestro trabajo se ha encontrado que con los dos primeros modelos, se obtiene una aproximación lo suficientemente buena como para no seguir en el camino de nuevos modelos. Además, no siempre la introducción de nuevos parámetros conduce a la mejora total de los resultados, ya que puede ocurrir que se sobrepasen efectos. Y ello puede dar lugar a inconsistencia en las conclusiones.

6.2 Contribuciones no coulombianas de corto alcance: Modelo de Born-von Kármán.

El presente modelo incluye fuerzas de pequeño alcance entre oxígenos contiguos y entre un átomo de silicio y sus oxígenos más próximos. Debido a la distancia entre dos átomos de silicio contiguos, no se considera ninguna interacción directa entre ellos, tomándose solo la que hay por intermedio del átomo de oxígeno común a ambos.

Para determinar las formas generales de los elementos de las constantes de fuerza de las matrices dinámicas entre átomos contiguos, nos basaremos en la simetría de la célula. La técnica a seguir ha sido ya bosquejada en el Capítulo II, y se basa esencialmente en:

- i) grupo de operaciones que deja al cristal invariante.
- ii) grupo de operaciones que deja un par de posiciones invariantes.

Tomando un átomo de Si con sus oxígenos más próximos, el grupo de simetría para un enlace Si-O es C_{3v} , con operaciones: E , $2C_3$ y 3σ . Según puede verse en la Fig. 4, al aplicar una de las C_3 , el enlace Si-O no varía e igual ocurre con una simetría σ por un plano que pase por el eje z y la unión Si-O.

Si partimos de una matriz general de la forma

$$\phi_{14} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \beta_2 \\ \beta_2' & \alpha_2 & \beta_3 \\ \beta_2' & \beta_3' & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

habrá de verificarse que

$$\begin{aligned} \phi_{14} &= C_3^{-1} \phi_{14} C_3 & y \\ \phi_{14} &= \sigma_v^{-1} \phi_{14} \sigma_v \end{aligned}$$

Como las matrices C_3 y σ_v son:

$$C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad y \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

se obtiene

$$\phi_{14} = C_3^{-1} \phi_{14} \quad C_3 = \begin{pmatrix} \alpha_2 & \beta_3 & \beta_1 \\ \beta_3 & \alpha_3 & \beta_2 \\ \beta_1 & \beta_2 & \alpha_1 \end{pmatrix}$$

que implica

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \equiv \alpha$$

$$\beta_1 = \beta_3 = \beta_2 \equiv \beta$$

$$\beta_2 = \beta_1 = \beta_3 \equiv \gamma$$

con lo que la matriz queda

$$\phi_{14} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \gamma & \alpha & \beta \\ \beta & \gamma & \alpha \end{pmatrix}$$

Haciendo lo mismo con σ_v se llega a que

$$\phi_{14} = \sigma_v^{-1} \phi_{14} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} \alpha & \gamma & \beta \\ \beta & \alpha & \gamma \\ \gamma & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

y de aquí a que

Con ello hemos obtenido la forma de la matriz dinámica general para la interacción entre los átomos 1-4. Para la obtención de la de los demás átomos del tetraedro, no tenemos ya más que aplicar las operaciones del grupo de simetría de los demás enlaces. Así

$$\phi_{17'} = c_2^{-1} \phi_{14} c_2$$

$$\phi_{19} = c_3^{-1} \phi_{17'} c_3$$

$$\phi_{16'} = c_3^{-1} \phi_{19} c_3$$

Los resultados generales pueden verse en la Tabla XIX, donde se han dado las matrices de la interacción entre los átomos de O y el de Si del tetraedro 1.

Método idéntico se seguiría para las interacciones entre oxígenos contiguos, dentro del mismo tetraedro. El resultado final es que la matriz general de ellas, consta de tres parámetros. En la misma Tabla XIX puede verse la forma de las matrices de interacción entre ellos.

Una vez obtenidas las matrices de interacción entre los átomos del tetraedro 1, las para los demás tetraedros se pueden obtener ya fácilmente mediante aplicación de las operaciones de simetría, ahora ya del grupo total de la célula unidad del cuarzo, en el caso del tipo α , del D_3 y en el del β , del D_6 . El procedimiento es por completo análogo al seguido anteriormente, por lo que no vamos a detallarlo. Únicamente daremos los resultados, que pueden verse resumizados en las Tablas XX y XXI.

Pero una diferencia radical aparece ahora con respecto a ambos tipos de cuarzo. Según puede verse en la Fig. 2, los átomos de Si, con sus correspondientes O rodeándolos formando un tetraedro, situados en vértices opuestos del hexágono, han de ser idénticos. Quiere esto decir que las interacciones del Si numerado como 3, con sus correspondientes O, han de ser las

mismas que las del numerado 3' con sus oxígenos. En el caso del cuarzo tipo α , ya que al aplicar las operaciones de simetría del cristal, nunca se pasa de un tetraedro numerado i ($i=1,3$) a otro numerado j' ($j'=1,3'$), no hay complicaciones: las matrices de los silicios j' serán las de los i . Pero en el caso del cuarzo tipo β , ya no ocurre así. Mediante las operaciones de D_6 no incluidas en D_3 , pasamos de los i a los j' ; con lo que será necesario tener nuevas consideraciones en mente al establecer las nuevas matrices. Así, por ejemplo, sabemos que del tetraedro 1 se pasa al 3 mediante un giro de 240° en torno al eje z . Pero igualmente se pasa al 3' mediante una rotación C_2 en torno a un eje perpendicular al z , y que forma un ángulo de 30° con el eje x . Y los resultados han de ser los mismos por ambas operaciones, ya que los tetraedros 3 y 3' han de ser equivalentes. Veamos entonces lo que ocurre.

Si tomamos, por ejemplo, el enlace $47'$, por C_2 pasa a convertirse en $47''$. Y este $47''$ ha de ser el mismo que el que obtenemos del $96'$ por rotación de 240° . El que obtuvimos por rotación de 240° puede verse en la Tabla XXI. El que se obtiene por giro de 180° en torno a un eje perpendicular al z , y formando un ángulo de 30° con el x , es:

$$\begin{pmatrix} a - \frac{\sqrt{3}}{2} & c & c/2 & 0 \\ c/2 & a + \frac{\sqrt{3}}{2} & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

vemos pues, que hay una diferencia de signo con respecto a dos términos donde interviene c . Ello implica que

TABLA XIX

Matrices de interacción entre los átomos
del tetraedro 1

| | 4 | 6' | 7' | 9 |
|-----------|--|--|---|--|
| 1 | α β β β α β β β α | α $-\beta$ β $-\beta$ α $-\beta$ β $-\beta$ α | α β $-\beta$ $-\beta$ α $-\beta$ $-\beta$ $-\beta$ α | α $-\beta$ $-\beta$ $-\beta$ α β $-\beta$ β α |
| 4 | | a 0 0 0 b 0 0 0 a | a 0 0 0 a 0 0 0 b | b 0 0 0 a 0 0 0 a |
| 6' | | | b 0 0 0 a -0 0 -0 a | a -0 0 -0 a 0 0 0 b |
| 7' | | | | a 0 -0 0 b 0 -0 0 a |

TABLA XX

Matrices de interacción entre los
átomos del tetraedro 2.

| | 9 | | | 8 | | | 6 | | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $-\beta/2$ | $\beta(1+\sqrt{3})/2$ | $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $\beta/2$ | $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ | $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $-\beta/2$ | $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ |
| | $-\beta/2$ | $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $\beta(1+\sqrt{3})/2$ | $\beta/2$ | $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ | $-\beta/2$ | $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ |
| | $\beta(1+\sqrt{3})/2$ | $\beta(1+\sqrt{3})/2$ | α | $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ | $\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ | α | $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ | $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ | α |
| | $(a+3b)/4$ | $\frac{\sqrt{3}}{4}(a-b)$ | $c/2$ | $a - \frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $c/2$ | 0 | $(b+3a)/4$ | $\frac{\sqrt{3}}{4}(a-b)$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ |
| 5 | $(b-a)$ | $(a+3b)/4$ | $-\sqrt{3}c/2$ | $c/2$ | $a + \frac{\sqrt{3}}{2}c$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{4}(a-b)$ | $(a+3b)/4$ | $-c/2$ |
| | $-\sqrt{3}c/2$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | a | 0 | 0 | b | $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $-c/2$ | a |
| | $a + \frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $-c/2$ | 0 | $(a+3b)/4$ | $\sqrt{3}(b-a)/4$ | $-\frac{c}{2}$ | | | |
| 6 | $-c/2$ | $a - \frac{\sqrt{3}}{2}c$ | 0 | $-c/2$ | $(b+3a)/4$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | | | |
| | 0 | 0 | b | $-\frac{c}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | a | | | |
| | $(b-3a)/4$ | $\frac{\sqrt{3}}{4}(a-b)$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | | | | | | |
| | $\frac{\sqrt{3}}{4}(a-b)$ | $(a+3b)/4$ | $-c/2$ | | | | | | |
| | $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $-c/2$ | a | | | | | | |

| | | |
|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $\beta/2$ | $\frac{\beta}{2}(1-\sqrt{3})$ |
| $\beta/2$ | $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ | $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ |
| $\frac{\beta}{2}(1-\sqrt{3})$ | $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ | α |

TABLA XXI

Matrices de interacción entre los
átomos del tetraedro 3.

| | 4 | 5 | 7 |
|---|---|--|--|
| 3 | $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $\beta/2$ $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ | $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $-\beta/2$ $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ | $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $\beta/2$ $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}+1)$ |
| | $\beta/2$ $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $(1-\sqrt{3})\beta/2$ | $-\beta/2$ $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $-\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}+1)$ | $\beta/2$ $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ |
| | $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ $(1-\sqrt{3})\beta/2$ α | $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ $-\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}+1)$ α | $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}+1)$ $\frac{\beta}{2}(\sqrt{3}-1)$ α |
| 8 | $(3b+a)/4$ $\frac{\sqrt{3}}{4}(a-b)$ $-c/2$ | $a - \frac{\sqrt{3}}{2}c$ $-c/2$ 0 | $(b+3a)/4$ $\frac{\sqrt{3}}{4}(b-a)$ $\frac{\sqrt{3}}{2}c$ |
| | $\frac{\sqrt{3}}{4}(a-b)$ $(3a+b)/4$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $-c/2$ $a + \frac{\sqrt{3}}{2}c$ 0 | $\frac{\sqrt{3}}{4}(b-a)$ $(a+3b)/4$ $-c/2$ |
| | $-c/2$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ a | 0 0 b | $\frac{\sqrt{3}}{2}c$ $-c/2$ a |
| 7 | $a + \frac{\sqrt{3}}{2}c$ $c/2$ 0 | $(a+3b)/4$ $(a-b)$ $c/2$ | $(a-b)$ $(b+3a)/4$ $\frac{\sqrt{3}}{2}c$ |
| | $c/2$ $a - \frac{\sqrt{3}}{2}c$ 0 | $(a-b)$ $(b+3a)/4$ $\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $(b+3a)/4$ $(a-b)$ $c/2$ |
| | 0 0 b | $c/2$ $\frac{\sqrt{3}}{2}c$ a | $(b+3a)/4$ $(a-b)$ $c/2$ |
| 5 | $(b+3a)/4$ $\frac{\sqrt{3}}{4}(b-a)$ $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $(a+3b)/4$ $(a-b)$ $c/2$ | $(b+3a)/4$ $(a-b)$ $c/2$ |
| | $\frac{\sqrt{3}}{4}(b-a)$ $(a+3b)/4$ $+\frac{\sqrt{3}}{2}c$ | $(a+3b)/4$ $(a-b)$ $c/2$ | $(b+3a)/4$ $(a-b)$ $c/2$ |
| | $-\frac{\sqrt{3}}{2}c$ $c/2$ a | $(a+3b)/4$ $(a-b)$ $c/2$ | $(b+3a)/4$ $(a-b)$ $c/2$ |

8

| | | | |
|---|---|---|--|
| 3 | $\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $\beta/2$ $+\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ | $\beta/2$ $\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta$ $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ | $+\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ $-\frac{\beta}{2}(1+\sqrt{3})$ α |
|---|---|---|--|

$$c = 0$$

para el caso del cuarzo tipo β . Este resultado podía intuirse físicamente debido a la mayor simetría del β con respecto al α .

Por todo ello, las correspondientes matrices del cuarzo tipo β serán las mismas que las del α , con la única diferencia de que en el β el valor de c es 0. No repetiremos dichas matrices ya que no reportaría ninguna información. Únicamente haremos la salvedad y seguiremos nuestro camino.

Con todo lo anterior se puede contruir ya la matriz total para los 9 átomos de la célula unidad, quedando únicamente el cálculo de las matrices de autofuerza, esto es, las de la forma $\phi(O_i - O_i)$, $(i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)$ y $\phi(Si_m - Si_m)$, $(m = 1, 2, 3)$. Ello puede hacerse fácilmente mediante la aplicación de la condición (3.12) que resulta de la invariancia bajo translaciones del sistema rígido, y da lugar a las matrices de la Tabla XXII.

Finalmente, las contribuciones de las fuerzas de corto alcance a la transformada de Fourier de la matriz dinámica, Eq (3-45) quedan como puede verse en el conjunto de tablas designado como Tabla XXIII, donde no se han incluido, debido a su longitud, los factores para otro valor de \vec{k} que $\vec{k} = 0$. Mediante la Tabla XXIV, donde se dan los vectores de posición de cada uno de los átomos de la célula unidad, puede agragarse el factor correspondiente, labor esta que no tiene ninguna complicación salvo la de su aparatosidad.

Con todo lo anterior han quedado listas las contribuciones de las fuerzas de corto alcance y con ello, el modelo de Born- von Kármán. Hay un total de cinco parámetros que deberán ser ajustados a las frecuencias experimentales.

TABLA XXII

Matrices de las constantes de
autofuerza.

Oxígeno no. 4

| | x | y | z |
|---|--|--|-----------------------------|
| x | $-(2\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta + 4a + 2b + \frac{\sqrt{3}}{2}c)$ | $-3(\beta + c)/2$ | $(\sqrt{3}-1)(\beta + c)/2$ |
| y | $-3(\beta + c)/2$ | $-(2\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta + 4a + 2b - \frac{\sqrt{3}}{2}c)$ | $(\sqrt{3}-3)(\beta + c)/2$ |
| z | $(\sqrt{3}-1)(\beta + c)/2$ | $(\sqrt{3}-3)(\beta + c)/2$ | $-(2\alpha + 4a + 2b)$ |

Oxígeno no. 5

| | x | y | z |
|---|--|--|---------------------------|
| x | $-(2\alpha - \sqrt{3}\beta + 4a + 2b - \sqrt{3}c)$ | 0 | $(\sqrt{3}-1)(\beta + c)$ |
| y | 0 | $-(2\alpha + \sqrt{3}\beta + 4a + 2b + \sqrt{3}c)$ | 0 |
| z | $(\sqrt{3}-1)(\beta + c)$ | 0 | $-(2\alpha + 4a + 2b)$ |

Oxígeno no. 6

| | x | y | z |
|---|--|--|-----------------------------|
| x | $-(2\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}(\beta + c) + 4a + 2b)$ | $3(\beta + c)/2$ | $(\sqrt{3}-1)(\beta + c)/2$ |
| y | $3(\beta + c)/2$ | $-(2\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}(\beta + c) + 4a + 2b)$ | $(3-\sqrt{3})(\beta + c)/2$ |
| z | $(\sqrt{3}-1)(\beta + c)/2$ | $(3-\sqrt{3})(\beta + c)/2$ | $-(2\alpha + 4a + 2b)$ |

Oxígeno no. 7

| | x | y | z |
|---|--|--|-----------------------------|
| x | $-(2\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}(\beta + c) - 4a - 2b)$ | $-\frac{3}{2}(c + \beta)$ | $(1-\sqrt{3})(\beta + c)$ |
| y | $-\frac{3}{2}(c + \beta)$ | $-2\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}(\beta + c) - 4a - 2b$ | $(3-\sqrt{3})(c + \beta)/2$ |
| z | $(1-\sqrt{3})(\beta + c)/2$ | $(3-\sqrt{3})(c + \beta)/2$ | $-(2\alpha + 4a + 2b)$ |

Oxígeno no. 8

| | x | y | z |
|--|--|--|----------------------|
| | $-2\alpha + \sqrt{3}(\beta + c) - 4a - 2b$ | c | $(1-\sqrt{3})\beta$ |
| | c | $-2\alpha - \sqrt{3}(\beta + c) - 4a - 2b$ | $(1-\sqrt{3})c$ |
| | $(1-\sqrt{3})\beta$ | $(1-\sqrt{3})c$ | $-2\alpha + 4a - 2b$ |

-67bis-

TABLA XIII(cont)

Origeno no. 9

| | x | y | z |
|-----|---|---|--|
| x | $-2\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}(\beta + \gamma) - 4a - 2b$ | $3(\beta + \gamma)/2$ | $((\sqrt{3}+1)\gamma - (\sqrt{3}-1)\beta)/2$ |
| y | $3(\beta + \gamma)/2$ | $-2\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}(\beta + \gamma) - 4a - 2b$ | $((\sqrt{3}-3)\beta + (\sqrt{3}-1)\gamma)/2$ |
| z | $((\sqrt{3}+1)\gamma - (\sqrt{3}-1)\beta)/2$ | $((\sqrt{3}-3)\beta + (\sqrt{3}-1)\gamma)/2$ | $-2\alpha - 4a - 2b$ |



TABLA XXIII

Matrices de interacción entre
los átomos de la célula unidad del cuarzo.

En esta Tabla solo se indican aquellas matrices de interacción que son diferentes de las dadas en las Tablas XIX-XXI.

7

| | x | y | z |
|---|---------------------|---------------------|------|
| x | $2a + \sqrt{3} c/2$ | $3c/2$ | 0 |
| y | $3c/2$ | $2a - \sqrt{3} c/2$ | 0 |
| z | 0 | 0 | $2b$ |

8

| | x | y | z |
|---|-------------------|-------------------|------|
| x | $2a - \sqrt{3} c$ | 0 | 0 |
| y | 0 | $2a + \sqrt{3} c$ | 0 |
| z | 0 | 0 | $2b$ |

9

| | x | y | z |
|---|---------------------|--------------------|------|
| x | $2a + \sqrt{3} c/2$ | $-3c/2$ | 0 |
| y | $-3c/2$ | $2a - 3\sqrt{c}/2$ | 0 |
| z | 0 | 0 | $2b$ |

TABLA XXIV

VECTORES DE POSICION DE LOS ATOMOS CONTIGUOS
EN TORNO A LA CELULA UNIDAD

| | 4 | 6' | 7' | 9 |
|---|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| 1 | $(-1,1,1)a/2$ | $(1,1,-1)a/2$ | $(1,-1,1)a/2$ | $(-1,-1,-1)a/2$ |

| | 6 | 6 | 8 | 9 |
|---|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 2 | $(C75,-S75,-1)p$ | $(-S15,C15,1)p$ | $(-C75,S75,-1)p$ | $(S15,-C15,1)p$ |

| | 4 | 5 | 8 | 7 |
|---|------------------|------------------|----------------|------------------|
| 3 | $(S15,-C15,-1)p$ | $(-C75,-S75,1)p$ | $(C15,S15,1)p$ | $(-S15,C15,-1)p$ |

| | 5 | 6 | 7' | 7'' |
|---|---------------------------|-------------|-------------|-----------------|
| 4 | $(-3/2, \frac{1}{2}, 1)a$ | $(1,0,-1)a$ | $(1,-1,0)a$ | $(-S15,C15,0)d$ |

| | 8 | 9 |
|---|--------------------------|------------|
| 4 | $(\frac{1}{2}, 3/2, 1)a$ | $(0,1,1)a$ |

| | 6 | 7'' | 8' | 8'' |
|---|---------------------------|---------------------------|----------------|-----------------|
| 5 | $(-3/2, \frac{1}{2}, 1)a$ | $(\frac{1}{2}, 3/2, -1)a$ | $(S75,C75,0)a$ | $(S75,-C75,0)a$ |

| | 9 |
|---|---------------------------|
| 5 | $(-\frac{1}{2}, 3/2, 1)a$ |

-71-

7

8''

9''

9'

| | | | | |
|---|---------------|----------------------------|---------------|------------------|
| 6 | $(0, -1, 1)a$ | $(-\frac{1}{2}, 3/2, -1)a$ | $(-1, 0, 1)a$ | $(S15, C15, 0)a$ |
|---|---------------|----------------------------|---------------|------------------|

8

9''

| | | |
|---|----------------------------|----------------|
| 7 | $(-3/2, \frac{1}{2}, -1)a$ | $(-1, 0, -1)a$ |
|---|----------------------------|----------------|

9

| | |
|---|-----------------------------|
| 8 | $(-3/2, -\frac{1}{2}, -1)a$ |
|---|-----------------------------|

DONDE: $S75 = \text{sen } 75$

$C75 = \text{cos } 75$

$S15 = \text{sen } 15$

$C15 = \text{cos } 15$

$a = 0.0028 \text{ \AA}$

$p = a/2$

6.3 Contribuciones Culombianas de Largo alcances: Modelo de Ion-Rígido.

En la aproximación armónica, la truncación cuadrática de las fuerzas de Culomb ($1/r$) conduce a una suma de interacciones dipolo-dipolo distribuidas sobre la malla total. En el presente modelo, que denominaremos de ion rígido, las cargas de los iones no-polarizables se suponen $+Ze$ para los silicios y $-Ze$ para los oxígenos, donde Ze es una carga efectiva que, junto con las otras constantes, α , β , a , b y c , deberá ser posteriormente determinada de los parámetros observados experimentalmente. Ya que los iones se ha supuesto son rígidos y no polarizables, los momentos dipolares proceden puramente de desplazamientos mecánicos del equilibrio. De la expresión

$$\frac{1}{|\bar{r} + \bar{u}|} = \frac{1}{r} + \frac{\bar{r}}{r^3} \cdot \bar{u} + \bar{u} \cdot \frac{\bar{r}}{r^3} + \frac{1}{2} \left(\frac{3\bar{r}\bar{r}}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right) \cdot \bar{u} \dots \quad (6.3.1)$$

es posible expresar la energía potencial total de Culomb

$$\varphi^{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{q_i q_j}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \quad \bar{r}_i = \bar{R}_i + \bar{u}_i$$

como

$$\varphi^{\text{Coul}} = \varphi_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j (\bar{u}_i - \bar{u}_j) \frac{1}{2|\bar{R}_i - \bar{R}_j|^3} \cdot \left(3 \frac{(\bar{R}_i - \bar{R}_j)(\bar{R}_i - \bar{R}_j)}{|\bar{R}_i - \bar{R}_j|^5} - 1 \right) \cdot (\bar{u}_i - \bar{u}_j)$$

en la aproximación armónica. Aquí, i y j se refieren a las posiciones de los iones y \bar{u}_i y \bar{u}_j representan los desplazamientos con respecto a las posiciones de equilibrio \bar{R}_i y \bar{R}_j . La energía de Coulomb puede expresarse como una forma cuadrática en los despla-

zamientos

$$\varphi^{\text{cul}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \bar{u}_i \cdot \tilde{\Phi}^{\text{cul}}(i,j) \cdot \bar{u}_j \quad (6.3.4)$$

y comparando con la expresión (6.3.3) se obtiene

$$\tilde{\Phi}^{\text{cul}}(i,j) = - \frac{Q_i Q_j}{|\bar{R}_i - \bar{R}_j|^3} \left(3 \frac{(\bar{R}_i - \bar{R}_j)(\bar{R}_i - \bar{R}_j)}{|\bar{R}_i - \bar{R}_j|^2} - 1 \right) \quad (6.3.5)$$

$i \neq j$

$$\tilde{\Phi}^{\text{cul}}(i,i) = 0 \quad (6.3.6)$$

Así pues, la energía de Culomb es la aproximación armónica es, formalmente, equivalente a una suma de interacciones dipolo-dipolo entre los $Q_i u_i$ y $Q_j u_j$ en las posiciones i y j :

$$\varphi^{\text{cul}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} (Q_i \bar{u}_i) \cdot \frac{1}{R_{ij}^3} \left(3 \frac{\bar{R}_{ij} \bar{R}_{ij}}{R_{ij}^2} - 1 \right) \cdot (Q_j \bar{u}_j) \quad (6.37)$$

La contribución de Coulomb a la transformada de Fourier de la matriz dinámica, pasa a ser:

$$\tilde{D}^{\text{cul}}(\bar{k}|\kappa, \kappa') = - \frac{Q_\kappa Q_{\kappa'}}{(M_\kappa M_{\kappa'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{l}} \frac{e^{-i\bar{k} \cdot (\bar{R}_\mathbf{l} + \bar{r}_{\kappa\kappa'})}}{|\bar{R}_\mathbf{l} + \bar{r}_{\kappa\kappa'}|^3} \times$$

$$\times \left(3 \frac{(\bar{R}_\mathbf{l} + \bar{r}_{\kappa\kappa'})(\bar{R}_\mathbf{l} + \bar{r}_{\kappa\kappa'})}{|\bar{R}_\mathbf{l} + \bar{r}_{\kappa\kappa'}|^2} - 1 \right) \quad (6.3.8)$$

don de \mathbf{l} $\bar{r}_{\kappa\kappa'} = \bar{R}_\kappa - \bar{R}_{\kappa'}$, y donde la \sum es la suma significa que los términos en \mathbf{l} los que $|\bar{R}_\mathbf{l} + \bar{r}_{\kappa\kappa'}| = 0$, deberán omitirse. La suma decrece como $1/R_1^3$ para grandes distancias, pero ya que el área de la \mathbf{l} capa esférica \mathbf{l} aumenta como R_1^2 , la suma decrece solo como $1/R_1$. Sin embargo, la convergencia está asistida por el factor de fase, $\exp(-i\bar{k} \cdot (\bar{R}_\mathbf{l} + \bar{r}_{\kappa\kappa'}))$, que oscila rápidamente según \bar{R}_1 aumenta, y por la expresión diádica (un factor angular que tiene la simetría de $Y_{2,m}$) y cuya contribución sobre una es-

fera de gran tamaño tiende a una media de cero. La convergencia de (6.3.8) es extremadamente lenta, y para $\bar{k}=0$, la suma es solo condicionalmente convergente y depende de la dirección de aproximación.

A fin de evaluar la contribución de Coulomb (6.3.8) a la matriz dinámica $\tilde{D}(\bar{k}|\kappa\kappa')$, es conveniente usar técnicas formuladas por Nijboer y De Wette (28) para una clase general de sumas de mallas cristalinas. Estas son, esencialmente, métodos de suma de Ewald (29) y son necesarias para convertir las series de convergencia lenta a una forma más adecuada para su cálculo numérico.

No intentaremos hacer aquí una total elaboración de las técnicas empleadas, ya que una excelente discusión puede verse en la fuente original (28). Aquí nos limitaremos únicamente a expresar el resultado final.

Según puede verse en el trabajo de DeWette, el fundamento del método consiste en descomponer la suma sobre \mathbf{l} que aparece en (6.3.8), en dos; una sobre la malla real y la otra sobre la malla recíproca, de forma que ambas sean rápidamente convergentes. Se obtiene una expresión de la forma:

$$\begin{aligned} \tilde{S}(\bar{k}, \bar{r}_{\kappa\kappa'}) = & \sum_{\mathbf{l}} \frac{e^{-i\bar{k} \cdot (\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'})}}{|\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'}|^3} \left\{ 3 \frac{(\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'}) \cdot (\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'})}{|\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'}|^5} - 1 \right\} \times \\ & \times \left[\operatorname{Erfc}(\sqrt{\alpha} |\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'}|) - 2 |\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'}| \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha |\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'}|^2} \right. \\ & \times \left. \left(1 + \frac{2\alpha}{3} |\bar{R}_1 + \bar{r}_{\kappa\kappa'}|^2 \right) \right] - \\ & - \frac{4\pi}{3V_a} \sum_{\lambda} e^{-i\bar{h}_{\lambda} \cdot \bar{r}_{\kappa\kappa'}} - |\bar{h}_{\lambda} - \bar{k}|^2/4\alpha \times \end{aligned}$$

$$\times \left\{ 3 \frac{(\bar{h}_\lambda - \bar{k})(\bar{h}_\lambda + \bar{k})}{|\bar{h}_\lambda + \bar{k}|^2} - 1 \right\} \quad (6.3.9)$$

donde Erfc es la función complementaria de error, $V_a = \Omega/N$ es el volumen de la célula unidad; \mathbf{h} son los vectores de la malla recíproca y α es un parámetro ajustable a fin de hacer converger a las dos series de una forma igualmente rápida. En nuestros cálculos se tomó el α valor $\alpha = \pi/2$, valor este tomado por otras circunstancias investigadores en análogas circunstancias.

$S(\bar{k}, \bar{r}_{kk'})$ está relacionada con $D^{\text{coul}}(\bar{k} | \bar{r}_{kk'})$ por

$$D^{\text{coul}}(\bar{k} | \bar{r}_{kk'}) = - \frac{Q_k Q_{k'}}{(M_k M_{k'})^{1/2}} \bar{S}(\bar{k}, \bar{r}_{kk'}) \quad (6.3.10)$$

Con ello tenemos ya una expresión que nos permite calcular la contribución culombiana a la matriz dinámica y que, junto con la no culombiana, nos dará la total del sistema, en la aproximación y el modelo tomados.

Nos interesa ahora examinar el comportamiento de todo lo anterior para el límite de $\bar{k} \rightarrow 0$. Con ello veremos uno de los puntos esenciales de toda nuestra discusión, que no es otro que la separación de los modos ópticos degenerados en ramas longitudinales y transversales, debido a la presencia del campo culombiano.

Si separamos el término $\lambda = (0,0,0)$ es la expresión (6.3.9), según $\bar{k} \rightarrow 0$, nos encontramos con dos sumas absolutamente convergentes y de igual forma, que tienden a cero. Esto es una consecuencia del hecho de que ambas sumas contienen un factor angular de simetría $Y_{2,m}$ y no hay ninguna combinación lineal de los armónicos esféricos $Y_{2,m}$ que tenga simetría D_3 . (Una discusión mas detallada puede verse en (30)). Así, según $\bar{k} \rightarrow 0$, solamente queda el término $\lambda = (0,0,0)$, con lo que (6.3.9) pasa a ser

$$\lim_{\bar{k} \rightarrow 0} \tilde{S}(\bar{k}, \bar{r}_{kk'}) = - \frac{4\pi}{3V_a} \left(3 \frac{\bar{k} \cdot \bar{k}}{k^2} - 1 \right) \quad (6.3.11)$$

y esta diada depende, claramente de la dirección de aproximación según tomamos el límite $\bar{k} \rightarrow 0$. Por ello, la contribución coulombiana a la matriz dinámica $\tilde{D}(\bar{k} \rightarrow 0 | k k')$ presentará igualmente esta propiedad. Sin embargo, los valores propios ω_{ks}^2 no dependen de la dirección de aproximación (sería desconcertante que así fuera).

Debido a ello podemos tomar, arbitrariamente, el vector \bar{k} en la dirección de uno cualquiera de los tres ejes tomados anteriormente. Así, la diada queda en la forma

$$\begin{pmatrix} \left[3 \frac{k^2}{k^2} - 1 \right] & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

y para $\bar{k} \rightarrow 0$, resulta tener valores propios 2, -1, -1. Con ello, todas las matrices de la interacción coulombiana, e independientemente del átomo tomado, tendrán la forma

$$\begin{pmatrix} \frac{8\pi}{3V_a} M & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4\pi}{3V_a} M & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4\pi}{3V_a} M \end{pmatrix}$$

con

$$M = \frac{Q_k Q_{k'}}{[M_k M_{k'}]^{1/2}}$$

vemos pues que la única diferencia que existe entre unos átomos y otros, con respecto a este tipo de interacción, viene dada por el factor M y se relaciona con sus masas y cargas unicamente.

En función de todo ello, podemos agregar ya la parte correspondiente a la interacción culombiana a la matriz dinámica de las interacciones de corta distancia, calculada en el apartado anterior. La matriz resultante es la que puede verse en la Tabla XXV. Esta matriz habrá de sumarse a la XXIII para obtener la total.

TABLA XXV

Matriz de interacción Coulombiana.

| | $i = 1, 3$ | $j = 4, 9$ |
|-----|---|---|
| i | Γ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 10px;"> $\begin{matrix} 2 & -1 \\ -1 & -1 \end{matrix}$ </div> | Ω <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 10px;"> $\begin{matrix} 2 & -1 \\ -1 & -1 \end{matrix}$ </div> |
| j | Ω <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin: 10px;"> $\begin{matrix} 2 & -1 \\ -1 & -1 \end{matrix}$ </div> | M |

donde $\Gamma = \frac{4 Z^2 e^2}{m_{s1}} \frac{4\pi}{3V_a}$

$\Omega = - \frac{2 Z^2 e^2}{\sqrt{m_0 m_{s1}}} \frac{4\pi}{3V_a}$

$M = \frac{Z^2 e^2}{m_0} \frac{4\pi}{3V_a}$

$V_a = 1,129 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

$\frac{e^2}{2V_a} = 1019,5 \text{ eul}^2/\text{cm}^3$

La explicación de la matriz es: está compuesta por bloques diagonales, del tipo de los indicados en su mitad, habiendo de ser afectados por el correspondiente factor que aparece en cada cuadrante.

6.4 Separación, en bloques, de la matriz dinámica.

A fin de facilitar los cálculos que darán lugar a la determinación de los modos de vibración de la malla cristalina del cuarzo, conviene introducir ahora las coordenadas simétricas calculadas anteriormente. Su introducción hará que la matriz 27×27 original, sea dividida en un cierto número de bloques en la diagonal de la matriz. El número de ellos que aparecerán, dependerá del tipo de simetría que estemos considerando en el cristal. Así, cuando tomemos el cuarzo tipo α , la matriz se dividirá en una 4×4 , correspondiente a los modos A_1 , en otra 5×5 , de los A_2 y en dos 9×9 , de los doblemente degenerados E. Si estamos tomando el modelo de Born-von Kármán, debido a que no intervienen interacciones coulombianas, las dos matrices 9×9 de los modos E, serán idénticas; no ocurrirá así con el modelo de ion rígido, donde al intervenir la interacción de Coulomb, habrá una separación entre las vibraciones longitudinales y transversales, y así, las dos matrices serán diferentes.

Con respecto al cuarzo tipo β , la separación en bloques será aun mucho mayor, debido al mayor número de diferentes tipos de vibración existentes. Así, nos aparecen: una matriz 1×1 (modo A_1), otra 3×3 (modos A_2), otra 3×3 (modos B_1), otra 2×2 (modos B_2), otra 5×5 (modos E_1) y otra 4×4 (modos E_2). De aquí igual que en el α , hay que descontar los modos acústicos que, para $k = 0$, darán frecuencias cero. (No así para $\bar{k} \neq 0$).

En el caso de que apliquemos un cierto $\bar{k} \neq 0$, la simetría ya no será mas la del cuarzo α o el β , ya que, en cierta forma, la malla cristalina será distorsionada. Así, si tomamos un $\bar{k} = (k_x, 0, 0)$, la simetría pasará a ser C_2 y los modos se dividirán

unicamente en dos: A y B, dando lugar a dos bloques en la matriz \mathbf{a} , uno 13×13 y otro 14×14 . Para el ajuste de los parámetros a las frecuencias experimentales, hemos tomado este último caso.

Pasemos ya, entonces, al cálculo de los coeficientes de la matriz dinámica, dividida en bloques por la introducción de las coordenadas simétricas. Partiremos de la matriz 27×27 calculada anteriormente.

El método a seguir es el que aparece con todo detalle en el libro de Wilson, Decius y Cross (23), en su capítulo 6. Aquí, como otras veces, solo vamos a dar las reglas fundamentales para el cálculo de los nuevos coeficientes. El lector que desee más información sobre el tema puede consultar también la Bibliografía adjunta, (22)-(24).

El método de cálculo de los coeficientes, viene esquematizado por dos fórmulas. Una nos da los elementos situados en la diagonal y otra los fuera de ella. La primera es:

$$F_{k'k'} = \frac{1}{U_{k't''}} \sum_{t'} U_{k't'} F_{t''t'} \quad (6.4.1)$$

que puede ser sumariada en la siguiente regla de aplicación directa: multiplicar la constante de fuerza de la primera fila y en la columna designada por una coordenada externa dada, por el coeficiente con que dicha coordenada externa aparece en la coordenada simétrica; después, dividir por el coeficiente de la primera coordenada externa (índice de fila). Hacer esto para cada columna y sumar los resultados.

La expresión que nos da los elementos situados fuera de la diagonal principal, es

$$F_{k'k''} = \frac{1}{U_{k''}} \sum_{t'} U_{k't'} F_{t''t'} \quad (6.4.2)$$

que, como antes, podemos sintetizar en la regla: multiplicar la constante de fuerza de la primera fila y en la columna designada por una determinada coordenada externa, por el coeficiente π con que esta coordenada externa aparece en la coordenada simétrica. Dividir después por el coeficiente de la primera coordenada externa del otro conjunto (índice de fila). Hacer esto para cada columna y sumar.

Como ejemplo de aplicación de lo anterior, vamos a indicar los detalles del cálculo de los elementos de la matriz correspondientes al bloque de B_2 en el cuarzo tipo β .

Las coordenadas simétricas eran las que habíamos calculado en la Tabla ~~XXX~~ XV. Para los elementos de la diagonal tenemos:

$$S_{1\beta}^{B1} S_{1\beta}^{B1} : \frac{1}{\sqrt{3}} (-4\alpha) \sqrt{3} = \underline{-4\alpha}$$

$$S_{2\beta}^{B1} S_{2\beta}^{B1} : \frac{1}{\sqrt{6}} (-2\alpha - \sqrt{3}\beta - 4a - 2b - \sqrt{3}c - a/8 - 3b/8 - b/8 - 3a/8 - a/8 - 3b/8 - b/8 - 3a/8 + 2a + \sqrt{3}c - 3(b-a)/8 - 3(b-a)/8 - 3(a-b)/8 - 3(a-b)/8 \quad 3(a-b)/8) \sqrt{6} \\ -2 \quad -3 \quad -3a-3b$$

$$S_{1\beta}^{B1} S_{2\beta}^{B1} : \sqrt{2} (-\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta) = -2(\alpha + \sqrt{3}\beta)$$

El proceso seguido ha sido como puede verse, únicamente el indicado por las expresiones anteriores de $F_{kk'}$ y $F_{k'k''}$. Igual se haría exactamente para los demás elementos de la matriz. No vamos a detallar ninguno más, ya que supondría introducir en nuestro trabajo innecesarias complicaciones algebraicas de una

considerable longitud. Solo daremos los resultados finales, que pueden verse en las Tablas XXVI-XXVIII. Todas ellas valen al mismo tiempo para los cuarks tipos α y β . Con hacer $\epsilon = 0$, pasaremos de las del primero a las del segundo. Por ello no se han desdoblado. Para introducir la interacción coulombiana y pasar así del modelo de Born-von Kármán al de ión rígido, tenemos las Tablas XXIX-XXX. Se han dispuesto separadamente, para poder tener una visión más exacta de la diferencia entre un modelo y otro y ver, así, las contribuciones de un tipo y de otro.

Una vez calculados los coeficientes de todas estas matrices solo resta ya el cálculo de los valores numéricos de los parámetros y la aplicación al cálculo de las frecuencias y vectores propios de los diferentes modos. Y esto será lo que hagamos en el Capítulo siguiente.

TABLA XXIV

COEFICIENTES DE LAS MATRICES DINAMICAS
SEPARADAS EN BLOQUES

A_1 , B_2 cuarzo β A_1 cuarzo α

$$-2\alpha - \sqrt{3}\beta - 3a - 4b - 2\sqrt{3}c$$

$$-4\alpha \quad \sqrt{3}(-\alpha + \sqrt{3}\beta) \quad -2\sqrt{2}\beta$$

$$\sqrt{3}(-\alpha + \sqrt{3}\beta) \quad -2\alpha + \sqrt{3}\beta - (a+b)3 \quad (\sqrt{3}-1)\beta + 2\sqrt{3}c$$

$$-2\sqrt{2}\beta \quad (\sqrt{3}-1)\beta + 2\sqrt{3}c \quad -2(\alpha + 2(a+b))$$

A_2 , B_1 cuarzo β A_2 cuarzo α

$$2\alpha + \sqrt{3}\beta - 4a - 4b - 2\sqrt{3}c$$

$$2\sqrt{2}(1-\sqrt{3})\beta / 3$$

$$2\sqrt{2}(1-\sqrt{3})\beta / 3$$

$$-8\alpha / \sqrt{3}$$

$$-4\alpha$$

$$\sqrt{2}(\sqrt{3}\beta - \alpha)$$

$$\sqrt{2}(\sqrt{3}\beta - \alpha)$$

$$-2\alpha - \sqrt{3}\beta - 3a - 3b$$

TABLA XXIV (cont)



E_1 CUARZO

| | | | |
|-------------------------------|--|--|-------------------------------|
| -4α | $-\sqrt{2}\alpha$ | $(1+\sqrt{3})\beta$ | $-\frac{16\alpha}{3\sqrt{3}}$ |
| $-\sqrt{2}\alpha$ | $-2\alpha + \sqrt{3}\beta - 3(a+b)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}((\sqrt{3}-1)\beta - 2c)$ | $-2\sqrt{2}\beta$ |
| $(1+\sqrt{3})\beta$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}((\sqrt{3}-1)\beta - 2c)$ | $-2(\alpha + 2(a+b))$ | $2(1-\sqrt{3})\beta/\sqrt{3}$ |
| $-\frac{16\alpha}{3\sqrt{3}}$ | $-2\sqrt{2}\beta$ | $\frac{2(1-\sqrt{3})}{\sqrt{3}}\beta$ | $-\frac{16}{3}\alpha$ |

E_2 CUARZO

| | | | |
|-----------------------------|---|--|---|
| -4α | $-\sqrt{2}\alpha$ | $\sqrt{3}(1+\sqrt{3})\beta$ | 2β |
| $-\sqrt{2}\alpha$ | $-2(\alpha + 3a)$ | $\frac{\sqrt{6}}{2}(1+\sqrt{3})c$ | $\frac{(\sqrt{3}-3)\beta - 4c}{\sqrt{6}}$ |
| $\sqrt{3}(1+\sqrt{3})\beta$ | $\frac{\sqrt{6}}{2}(1+\sqrt{3})c$ | $-2\alpha - \sqrt{3}\beta - 3a - 2\sqrt{3}c$ | $-\alpha + \sqrt{3}\beta - 4a + 2\sqrt{3}c$ |
| 2β | $\frac{(\sqrt{3}-3)\beta - 4c}{\sqrt{6}}$ | $-\alpha + \sqrt{3}\beta - 4a + 2\sqrt{3}c$ | $-2\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta - \frac{13}{2}a - \frac{3}{2}b + \sqrt{3}c$ |

CAPITULO VII

RESULTADOS OBTENIDOS Y COMPARACION CON LOS VALORES EXPERIMENTALES

7.1 Determinación de los parámetros de los modelos.

Una vez calculados las matrices dinámicas, separadas ya en bloques, para ambos tipos de cuarzo y para los dos modelos tomados, solo queda ya el cálculo de los parámetros que intervienen en ellas. Y para ello disponemos de una serie de medidas experimentales; son estas las frecuencias de vibración de la malla cristalina. Ya hemos dicho anteriormente, que en nuestro estudio hemos considerado todas y cada una de las frecuencias disponibles, cosa que no fué hecha por Saksena, ni por Kleinman y Spitzer.

Para el caso del cuarzo tipo α , poseemos una gran cantidad de datos experimentales. Mediciones de las frecuencias de vibración han sido realizadas por muchos investigadores y sus valores difieren en muy poco. Para nuestro trabajo se han tomado las obtenidas por el grupo de la Colorado State University (31)-(33), para el cuarzo tipo α , y las dadas por J.F.Scott y S.P.S.Porto (34), para el β . Para el caso del β , hay menos datos que para el α . Ello es debido a la presencia de modos que no son activos ni en Raman ni en infrarrojo; son estos los B, como ya hemos dicho anteriormente. Además, no hay tampoco experimentación en el infrarrojo. Los únicos datos que podemos tomar, son los que aparecen de experimentación en Raman; y de ahí solo hay 8 frecuencias. Para el ajuste de los parámetros en este caso, habremos de reducir pues los datos a este número. De ellos, se obtendrán teóricamente, las frecuencias de vibración

para los otros modos. En el futuro, cuando haya más experimentación en este campo, podrá verse la exactitud o el fallo de nuestras previsiones.

Pasemos ya al cálculo de los parámetros.

Para su determinación, el único método posible es el de ajuste mediante método de los mínimos cuadrados, realizado por ordenador. En el caso de que el número de parámetros y el de datos fuera mucho menor, no habría sido necesario recurrir a ello ya que, por ejemplo, W.B.Lacina, en un estudio similar al actual, pero realizado sobre cristales de CaF_2 (cristal cúbico con seis parámetros y seis datos), realizó el ajuste por cálculo directo. En nuestro caso, esto no era posible y el empleo del computador fué obligado.

El programa total no ha sido incluido en nuestro trabajo debido a su considerable longitud. Unicamente se ha dado en el Apéndice D un breve resumen de su método de trabajo y las rutinas esenciales. No se han dado ^{Todas} las subrutinas, ya que eran únicamente la puesta en lenguaje de computador, de todos los elementos de las matrices que hemos visto anteriormente..

Para el comienzo del programa era necesario dar unos ciertos valores iniciales a los parámetros. Y era imprescindible que estos valores estuvieran lo más cerca de los reales que se pudiera. Ello es debido al método de trabajo del método de los mínimos cuadrados. Si los valores iniciales están muy alejados de los reales, el programa trabajará muy lento y mal. En nuestro caso conocíamos los valores dados por Saksena y por Kleinman, y aun que sus modelos eran muy diferentes del nuestro, por una serie de consideraciones (esbozadas en el Apéndice E) llegamos a cier-

tos valores aproximados para nuestros parámetros. Basándonos en ellos, el programa comenzó su operación. Y se obtuvieron los conjuntos de valores que pueden verse en la Tabla XXXI. En ella se han especificado los obtenidos para ambos tipos de cuarzo y ambos modelos.

El tiempo total requerido por el ordenador, un CDC 6400, fué de aproximadamente 115 minutos.

TABLA XXXI

PARAMETROS DE LOS MODELOS

| | BK | R | BK | R | Unidades |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| α | 1,803 | 2,067 | 1,805 | 2,056 | 10^5 dinas |
| β | 1,314 | 2,193 | 1,216 | 1,832 | " |
| a | 3,652 | 2,810 | 3,663 | 3,16 | 10^3 " |
| b | 8,078 | 6,639 | 7,163 | 6,971 | 10^4 " |
| c | 6,325 | 5,906 | 0 | 0 | |
| Z | 0 | 0,971 | 0 | 0,964 | e |
| χ | 30,4 | 18,6 | 40,7 | 29,6 | |

7.2 Curvas de dispersión.

Con los valores de los parámetros, calculados en 7.1, es relativamente sencillo ya, el camino que queda. Mediante nuevo programa de ordenador, el mostrado en el Apéndice F, se han calculado las frecuencias de vibración, para $k = 0$, de ambos modelos y ambos tipos de cuarzo. Las obtenidas son las mostradas en las Tablas XXXII-XXXIII. En ellas se ha dado asimismo, las frecuencias obtenidas experimentalmente, y un índice de aproximación de los valores obtenidos con los reales. Este índice es el designado por χ y su valor es:

$$\chi = \left[\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\nu_i - \nu_{ei}}{\epsilon_i} \right]^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

es la razón media entre las frecuencias calculadas (ν_{ei}) y el valor observado (ν_i), a la incertidumbre experimental (ϵ_i). n es el número de observaciones y p el número de parámetros.

El valor de χ para los modelos de Saksena y de Kleinman y Spitzer es 57 y 47 respectivamente. En nuestro caso, como puede verse, la aproximación es algo mayor, ya que χ es menor.

El mismo programa da los vectores propios de cada frecuencia. Y aquí nos aparece uno de los resultados más interesantes del presente trabajo. En la Tabla XXXIX se dan los vectores propios obtenidos para los modos A_1 y A_2 del cuarzo tipo α . El correspondiente al de más baja frecuencia para el A_1 , tiene unos vectores de desplazamiento para los átomos de Si y de O, cuya representación puede verse en la Fig 2bis. Y estos desplazamientos son exactamente los que ocurren en la transición $\alpha \rightarrow \beta$, que vienen dados en la Tabla XXXIV. La similitud es bastante grande.

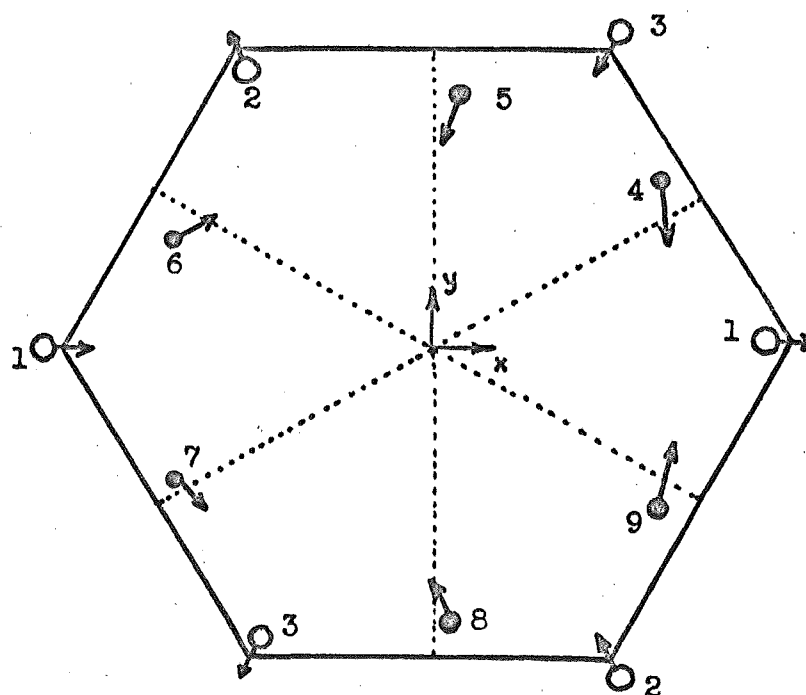


Fig. 2bis. Proyección, sobre el plano basal, del modo de vibración de frecuencia 6.18×10^{12} c/s. La longitud de los vectores es solo indicativa. Solo tiene realidad su dirección y sentido.

TABLA XXXII

FRECUENCIAS (10^{12} c/s) OBSERVADAS Y CALCULADAS
PARA EL CUARZO TIPO α

| | Observadas | BK | R |
|-------|------------|-------|-------|
| A_1 | 6,18 | 6,35 | 6,02 |
| | 10,67 | 11,16 | 10,38 |
| | 13,99 | 14,05 | 14,02 |
| | 32,39 | 33,56 | 33,04 |
| A_2 | 10,86 | 10,93 | 11,46 |
| | 14,81 | 14,53 | 14,70 |
| | 23,36 | 32,81 | 33,05 |
| | 32,45 | 32,86 | 33,05 |
| E_T | 3,82 | 3,85 | 4,24 |
| | 7,96 | 7,16 | 6,98 |
| | 11,81 | 11,26 | 10,45 |
| | 13,56 | 14,28 | 14,56 |
| | 20,81 | 19,06 | 20,53 |
| | 32,96 | 22,50 | 23,54 |
| | 34,70 | 33,96 | 33,24 |
| E_L | 3,85 | | 4,26 |
| | 8,06 | | 7,39 |
| | 12,07 | | 11,41 |
| | 15,20 | | 16,73 |
| | 21,06 | | 19,37 |
| | 24,13 | | 23,41 |
| | 34,09 | | 32,77 |
| | 36,51 | | 35,83 |

TABLA XXXIII

FRECUENCIAS (10^{12} s/s) OBSERVADAS Y CALCULADAS
PARA EL CUARZO TIPO 3

| | Observadas | HK | T | L |
|-------|------------|-------|-------|-------|
| A_1 | 13,88 | 24,00 | 24,26 | |
| B_2 | -- | 2,73 | 1,97 | |
| | -- | 10,29 | 11,23 | |
| | -- | 33,32 | 33,27 | |
| A_2 | -- | 14,15 | 16,31 | |
| | -- | 32,05 | 33,46 | |
| B_1 | -- | 12,31 | | |
| | -- | 16,57 | | |
| E_1 | 2,51 | 2,95 | 3,96 | 3,958 |
| | 14,37 | 13,06 | 13,98 | 16,03 |
| | 23,76 | 21,05 | 23,46 | 24,37 |
| | 31,80 | 32,19 | 31,98 | 35,25 |
| B_2 | 7,50 | 7,29 | 7,88 | |
| | 11,55 | 10,86 | 11,98 | |
| | 20,56 | 19,06 | 19,76 | |
| | 34,62 | 32,05 | 33,96 | |

Este resultado ya había sido previsto por Saksena, y nuestro modelo concuerda con tal suposición. De ello se infiere que es este modo el responsable de la transición y sobre el que, de una manera más acusada, influye pues la temperatura. Entre los estudios que quedan por realizar, está el de ver cómo dicha temperatura le afecta y en qué modo viene incluida en él. Con el presente modelo es imposible sacar consecuencias de este tipo. Para obtenerlas, es preciso abandonar la aproximación armónica y tomar nuevos términos en el desarrollo de la energía potencial de la malla. La introducción de las funciones de Green es ya un paso obligado. Pero queda fuera, por completo del objeto del presente trabajo. El campo de investigación sigue abierto.

Una vez calculadas las frecuencias de vibración para $\bar{k}=0$, el objetivo siguiente es el de los modos con $\bar{k}\neq 0$. Esto es, el análisis de las curvas de dispersión $\omega - \bar{k}$. El proceso no tiene ninguna nueva complicación, salvo la nueva aparatosidad en la introducción de los factores exponenciales que interviene el vector de onda \bar{k} . Se ha hecho para las tres direcciones fundamentales del cristal y los resultados pueden verse en la Fig 6. La única comprobación que puede hacerse de su exactitud es la de compararlas con las obtenidas, para bajas frecuencias, mediante dispersión de neutrones. En la Fig. 9, se ha hecho tal comparación. Los datos de la dispersión de neutrones son los facilitados por la Tesis Doctoral de M. Elcombe (9). Vemos que el modelo de Born-von Kármán, se ajusta extraordinariamente bien a ellos. No existe experimentación para valores mayores de las frecuencias, por lo que no puede decirse nada más a este respecto. Entre los resultados importantes de las curvas obtenidas, es-

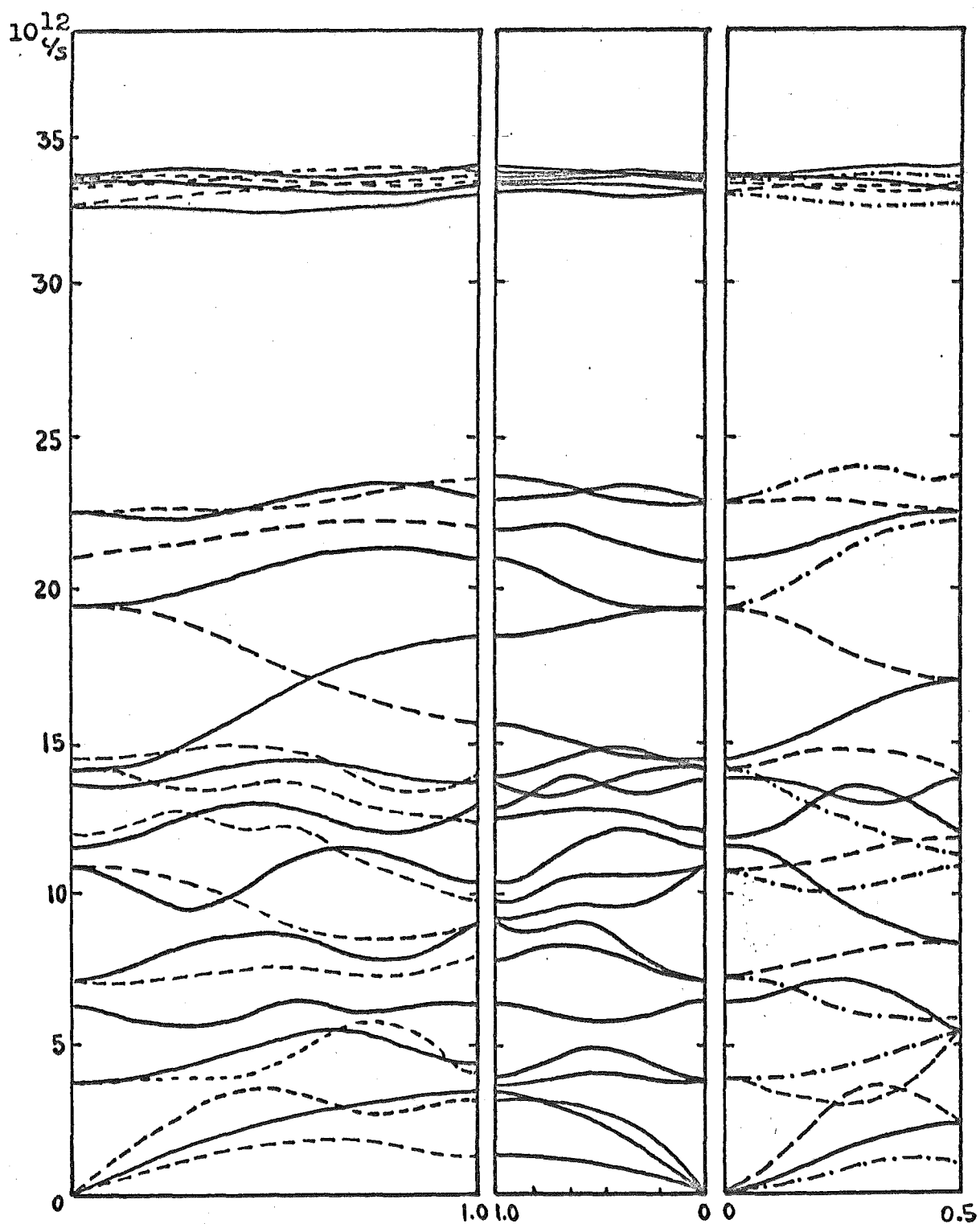


Fig. 6. Curvas de dispersión del cuarzo α , según los ejes x, y, z , calculadas usando el modelo de Born-von Kármán. Para $\vec{k} = (2\pi/a)(\xi, 0, 0)$ las curvas continuas corresponden a la representación T_1 y las otras a la T_2 . Para $\vec{k} = (2\pi/c)(0, 0, \xi)$ las curvas continuas corresponden a la representación Δ_1 , la --- a Δ_2 y la -.-.- a Δ_3 .

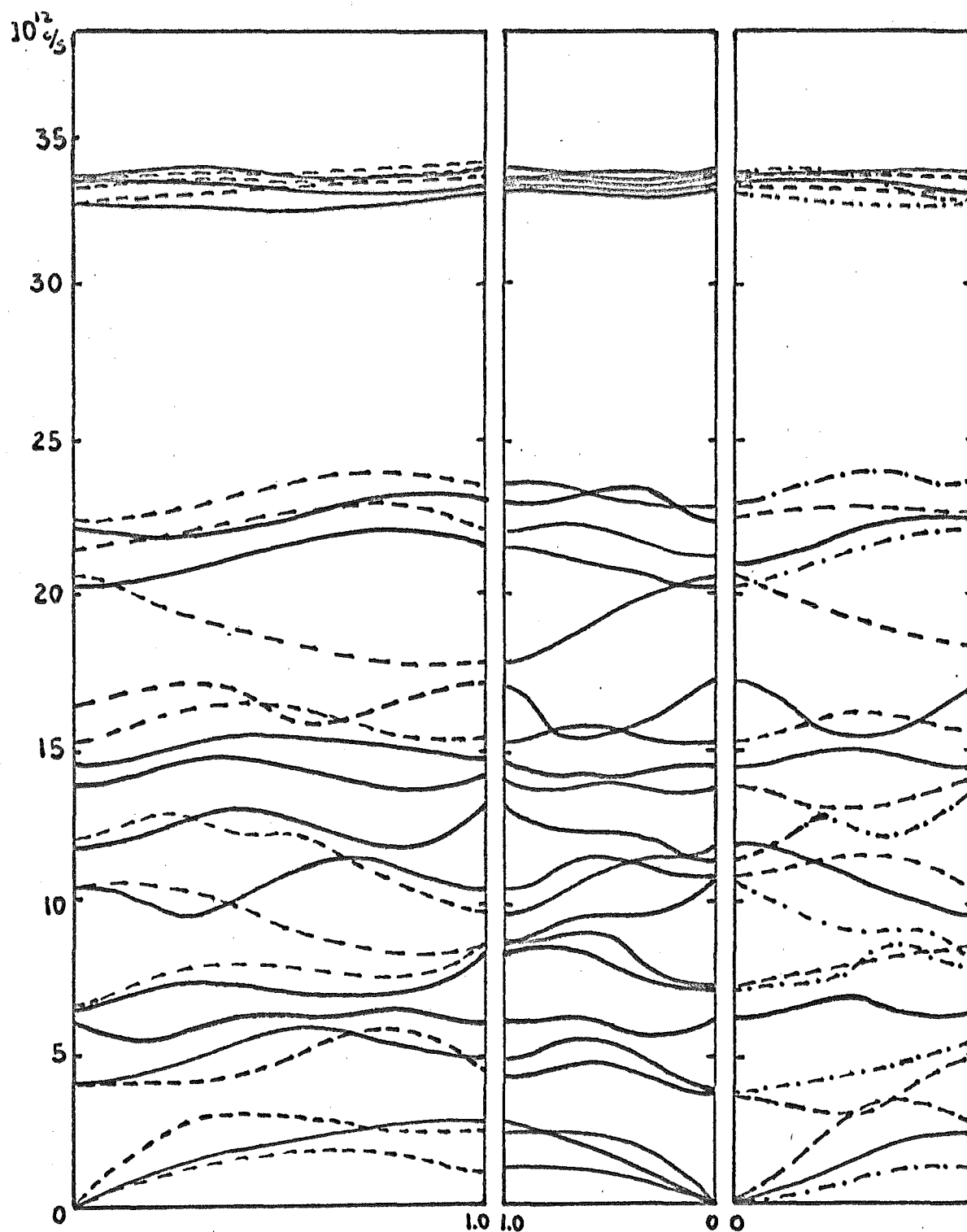


Fig. 7. Curvas características de dispersión del cuarzo α , según los ejes x, y, z, calculadas usando el modelo de ión-rigido. El trazo de las curvas se corresponde con el de la Fig 6

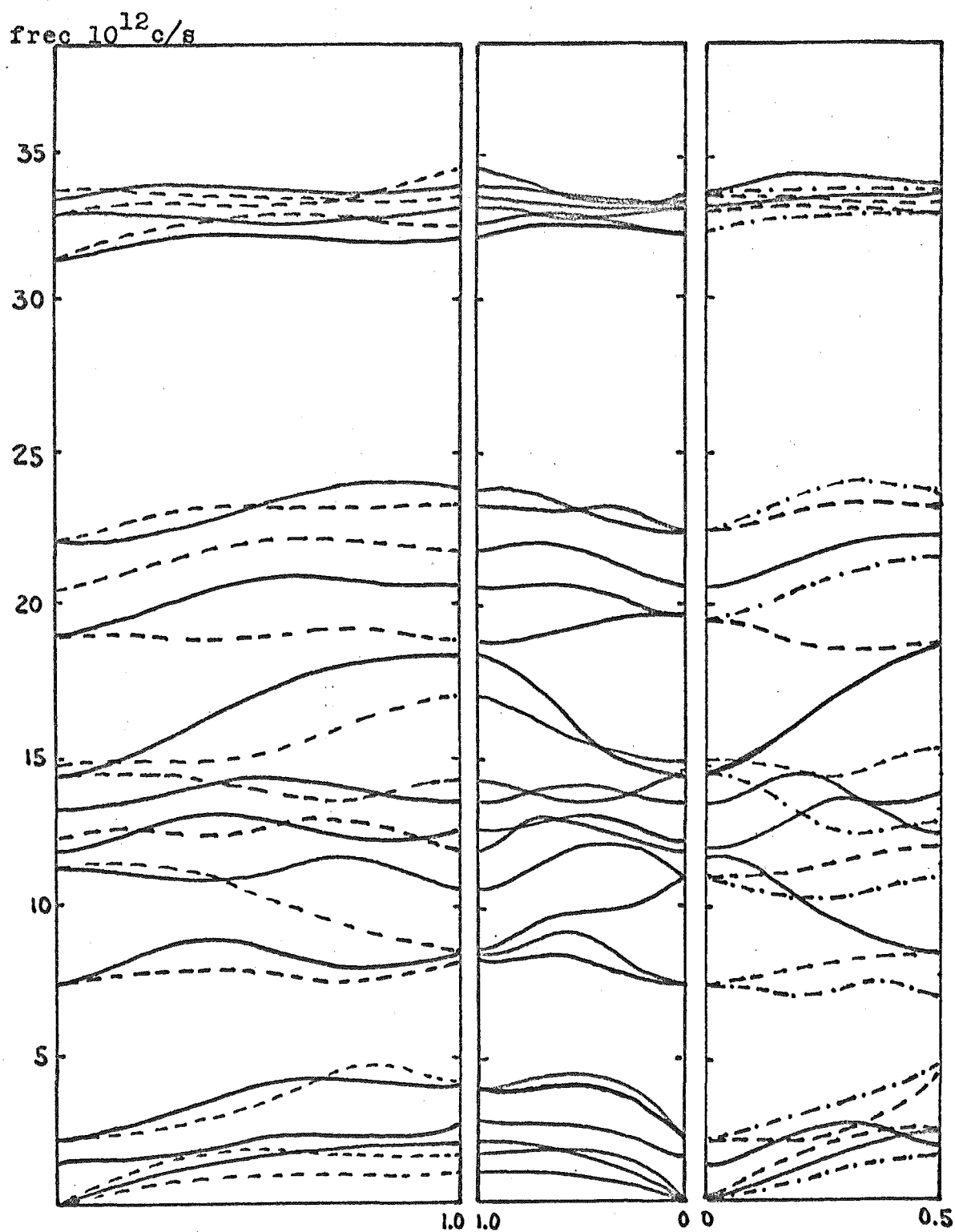


Fig. 8. Curvas características de dispersión del cuarzo β , según los ejes x,y,z calculadas usando el modelo de Born-von Kármán. El trazo de las curvas se corresponde con el de la Fig 6

Fre(c/s)

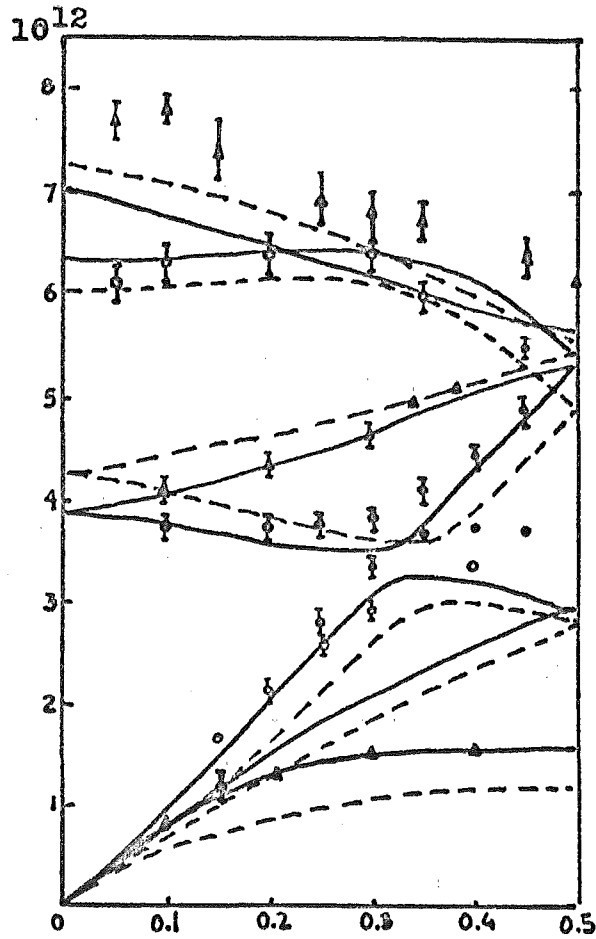


Fig. 19. Frecuencias experimentales de los modos normales con vectores de onda en la dirección z del cuarzo α a 296°K , comparadas con las dadas por los modelos de Born-von Kármán (curvas continuas) y de ion rígido (curvas cortadas): $\circ \Delta_1$; $\bullet \Delta_2$; $\triangle \Delta_3$

ta el de la muy ancha separación entre las ramas de baja frecuencia y las de alta. Se pasa de aproximadamente 23×10^{12} c/s a unos 32×10^{12} c/s. Entre ellas no hay energía de los fonones. Además, las ramas superiores se encuentran muy concentradas en un intervalo comprendido entre 32 y 35×10^{12} c/s. El número de ^{ramas} bandas en esta banda superior es independiente del ~~máximo~~ modelo. Por otra parte, estudiando los vectores propios de estos modos, se encuentra que todos ellos corresponden a vibraciones atómicas en que la longitud del enlace silicio-oxígeno, cambia. Esto podía esperarse desde un principio, ya que es el más fuerte del cristal y por ello dará lugar a las frecuencias más altas.

Con respecto al cuarzo β , las curvas de dispersión $\omega - \bar{k}$ no publicadas hasta hoy, son las mostradas en la Fig 8. Puede verse que son muy semejantes a las del α . La única diferencia estriba en que la frecuencia del modo β_2 más pequeña, es considerablemente menor que en el α , mientras que el resto de las frecuencias apenas ha sufrido modificación. Sería interesante estudiar más detenidamente cómo varía dicha frecuencia con la estructura, según pasamos de un tipo a otro de cuarzo.

TABLA XXXIV

MODOS NORMALES DE VIBRACION (A_1), EN FORMA
CARTESIANA

| Modos f (10^{12} o/s) | | 6,18 | 10,67 | 13999 | 32,39 |
|-----------------------------|---|--------|--------|---------|--------|
| átomo 1 | X | 0,61 | -0,706 | -0,008 | 0,631 |
| | Y | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Z | 0 | 0 | 0 | 0 |
| átomo 2 | | -0,32 | 0,321 | 0,004 | -0,302 |
| | | 0,516 | -0,624 | -0,0076 | 0,52 |
| | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| átomo 3 | | -0,32 | 0,321 | 0,004 | -0,302 |
| | | -0,516 | 0,624 | -0,0076 | -0,52 |
| átomo 4 | | 0,146 | -0,210 | 0,892 | -0,230 |
| | | -0,752 | -0,051 | 0,303 | 0,674 |
| | | 0,398 | 0,724 | 0,217 | 0,513 |
| átomo 5 | | -0,713 | 0,005 | -0,217 | 0,693 |
| | | -0,186 | -0,203 | 0,902 | 0,167 |
| | | -0,398 | -0,724 | -0,217 | 0,513 |
| átomo 6 | | 0,582 | 0,124 | -0,723 | -0,425 |
| | | 0,496 | -0,083 | 0,701 | 0,520 |
| | | 0,398 | 0,724 | 0,217 | 0,513 |
| átomo 7 | | 0,582 | 0,124 | -0,723 | -0,425 |
| | | -0,496 | 0,083 | -0,701 | -0,520 |
| | | -0,398 | -0,724 | -0,217 | 0,513 |
| átomo 8 | | -0,713 | 0,005 | -0,217 | 0,693 |
| | | 0,186 | -0,203 | 0,902 | 0,167 |
| | | 0,398 | -0,724 | -0,217 | 0,513 |
| átomo 9 | | 0,146 | -0,210 | 0,892 | -0,230 |
| | | -0,752 | 0,051 | 0,303 | 0,674 |
| | | 0,398 | -0,724 | 0,217 | 0,513 |

-100bis-

TABLA XXXIV (cont.)

MODOE NORMALES DE VIBRACION (A_2), EN FORMA
GAUSSIANA

| Modos ξ (10^{12} c/s) | | 10,83 | 14,91 | 23,36 | 32,35 |
|---------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| átomo 1 | X | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Y | 0,000 | 0,021 | -0,896 | -0,125 |
| | Z | 0,223 | 0,408 | 0,375 | -0,593 |
| átomo 2 | | -0,007 | -0,462 | 0,787 | 0,118 |
| | | -0,002 | -0,312 | 0,473 | 0,062 |
| | | 0,223 | 0,408 | 0,375 | -0,593 |
| átomo 3 | | 0,007 | -0,462 | -0,787 | 0,118 |
| | | -0,002 | -0,312 | 0,473 | 0,062 |
| | | 0,223 | 0,408 | 0,375 | -0,593 |
| átomo 4 | | 0,762 | -0,563 | -0,299 | -0,312 |
| | | 0,597 | 0,396 | 0,123 | 0,631 |
| | | -0,196 | -0,358 | -0,286 | 0,503 |
| átomo 5 | | -0,156 | -0,673 | -0,293 | -0,706 |
| | | -0,971 | 0,231 | 0,126 | -0,120 |
| | | -0,196 | -0,358 | -0,286 | 0,503 |
| átomo 6 | | -0,932 | -0,104 | 0,002 | -0,451 |
| | | 0,346 | -0,725 | -0,341 | -0,358 |
| | | -0,196 | -0,358 | -0,286 | 0,503 |
| átomo 7 | | 0,932 | 0,104 | -0,002 | 0,451 |
| | | 0,346 | -0,725 | -0,341 | -0,358 |
| | | -0,196 | -0,358 | -0,286 | 0,503 |
| átomo 8 | | 0,156 | 0,673 | 0,293 | 0,706 |
| | | -0,971 | 0,231 | 0,126 | -0,120 |
| | | -0,196 | -0,358 | -0,286 | 0,503 |
| átomo 9 | | -0,762 | 0,563 | 0,299 | 0,312 |
| | | 0,597 | 0,396 | 0,123 | 0,631 |
| | | -0,196 | -0,358 | -0,286 | 0,503 |

7.3 Aplicaciones, sumario y conclusiones.

Queda así, con los anteriores capítulos, establecido un modelo matemático para el cristal de cuarzo que trabaja dentro de unos márgenes bastante grandes de seguridad. Hemos visto que se ajusta casi con toda exactitud a las frecuencias experimentales obtenidas y da adecuada respuesta a cual es el modo responsable de la transición $\alpha \rightarrow \beta$. Se han predicho ciertas frecuencias de vibración para el cuarzo β y se han calculado sus curvas de dispersión para tres direcciones de \vec{k} .

Con todo ello se han asentado las bases para estudios mas detallados del cristal de cuarzo. El siguiente paso puede ser el del cálculo de las intensidades para los diferentes modos. Este cálculo, que ya puede ser hecho de forma directa con los resultados de este trabajo, lleva consigo la introducción de las funciones de Green del sistema. Dichas funciones, puede verse en (37)-(43), están relacionadas íntimamente con los vectores y las frecuencias propias de cada modo y cada dirección del cristal. Un estudio de este tipo ha sido hecho por Pershan, en Harvard, para cristales de CaF_2 . Sus resultados, no publicados completamente, revelan una extraordinaria concordancia con los experimentales. La unica complicación estriba en los cálculos de computador que, en su caso, llevó consigo aproximadamente 4 horas en un IBM 7094. En nuestro caso, no se ha llevado a cabo aun dicha computación, aunque por los estudios ya comenzados, se calcula que el tiempo de ordenador será de unas 10 horas. Ello es debido a la menor simetría del cristal y a la necesidad consiguiente de realizar los cálculos para un número mayor de direcciones de \vec{k} . A partir de las mismas funciones de Green, será posible

calcular la densidad de modos del cristal, las constantes elásticas y las piezoelectricas del mismo. Todo ello sin la introducción de nuevas constantes ni suposiciones, y solo con el modelo presentado.

Para el estudio de otras propiedades, como puede ser la anchura de cada línea espectral, lo anterior ya no da respuesta. Eso es necesario hacer de una aproximación que vaya más allá de la armónica, incluyéndose efectos anarmónicos. Las bases teóricas pueden ser las formuladas recientemente por N.N. Flakida y T. Siklós, del Laboratorio de Física Teórica de Moscú, (35), quienes en un artículo recientemente publicado, estudian la teoría dinámica de un cristal fcc anarmónico, mostrando la inestabilidad del cristal, para presión constante, pasada una cierta temperatura, con el correspondiente cambio de estructura. Aun no ha sido aplicado dicho modelo a ningún cristal real, y creemos que su aplicación al cuarzo podría ser de fructíferos resultados. Un estudio sencillo de este problema ha sido hecho por Kleinman (8), con el α , pero solo para los modos A_1 y con la inclusión de la temperatura de una manera casi fenomenológica. Las conclusiones que pudo sacar de este modelo fueron muy escasas. Solo de un estudio mas riguroso tendremos ocasión de conocer cómo es realmente la transición $\alpha \rightarrow \beta$. Si se trata de una transición de fase de segundo orden, como ha postulado Ginsburg (36), con una opalescencia similar a la que ocurre en los líquidos, cerca de la temperatura crítica, o no ocurre así, sino que no aparece opalescencia, y es de primer orden, como contestaron Cummings y Shapiro (37).

Hasta este momento no hay, ni teórica ni experimentalmente,

justificación de ninguno de las anteriores suposiciones. Y este problema no es tan solo para el cuarzo, sino que se presenta en otros muchos materiales que presentan similares transiciones de fase. Hay aquí un completo campo de investigación que permanece totalmente inexplorado y en que, la explicación del fenómeno para un cristal particular, como puede ser el cuarzo, podría llevar consigo la formulación de una teoría total para el resto de los materiales con iguales características.

Como conclusión, las palabras proféticas de Ginzburg, en su histórico artículo de 1961, son el mejor colofón a nuestro trabajos:

"¿Por qué no hay investigaciones experimentales del espectro de la luz dispersada cerca de los puntos de transición de fase de segundo orden?. Es difícil dar una respuesta a esta pregunta. En nuestra opinión hay tres hechos que pueden explicarlo. Primero, hay muy poco reconocimiento de la potencialidad de las medidas en ese camino. Segundo, estas medidas son difíciles. Tercero, la dispersión de la luz ha pasado a ser un problema clásico y "pasado de moda".

Hay, sin embargo, muchos ejemplos de campos de investigación "viejos" y "pasados de moda" que han vuelto a ser centro de atención como resultado de fuentes de experimentación más modernas, nuevas ideas y nuevos objetos de estudio. Puede que este sea el caso en el estudio de la luz dispersada por sólidos. Hay muchos nuevos materiales que presentan transiciones de fase de segundo orden(ferroeléctricos, antiferroelectricos, y otros) Esperamos que queda claro que el estudio de la luz dispersada por estas substancias es importante. Finalmente, nuevas fuentes de luz han sido desarrollados: los láseres, que parece estaban

predestinados para el análisis espectral de la luz dispersada.

¿Serán bastantes estas condiciones tan favorables para incrementar el trabajo en la dispersión de la luz y encontrar nuevos caminos en el estudio de cristales y moléculas? Solo conoceremos la respuesta en el futuro."

REFERENCIAS

1. B.D.SAKSENA, Proc. Ind. Acad. Sci, Sec.A 12, 93 (1940)
2. R.S.KRISHNAN, Proc.Ind.Acad.Sci.,22,329 (1945)
3. D.KRISHNAMURTI, Proc.Ind.Acad.Sci,Sec.A 47, 276 (1958)
4. E.R.LIPPINCOTT, A.VAN VALKERBURG, C.E.WEIR, y E.N.BUNTING,
J.Res.Natl.Bur.Std. (U.S) 61, 61 (1958)
5. I.SIMON y H.O.MEMAHON, J.Chem.Phys. 21,23 (1953)
6. B.D.SAKSENA, Proc.Ind.Acad.Sci.,Sec.A,16,270 (1942)
7. B.D.SAKSENA y H.NARAIN, Proc.IND.ACAD.Sci,Sec A,30,128 (1949)
8. D.A.KLEINMAN y W.G.SPITZER,Phys.Rev.,125,16 (1962)
9. MM.M.ELCOMBE, PhD Thesis, Cambridge University, (1966)
10. W.BRAGG y R.E.GIBBS,Phil.MAG., CIX A, 419 (1925)
11. R.G.WYCKOFF, "Crystal Structures", Chap.IV, p.26
Interscience Pub (1948)
12. G.S.SMITH, Acta Cryst., 16, 542 (1963)
13. G.S.SMITH y L.E.ALEXANDER, Acta Cryst.,16, 462 (1963)
14. J.M.ZIMAN, "Theory of Solids", Cambridge 1964
"Electrons and Phonons", Oxford 1963
15. A.A.MARADUDIN, E.W.MONTROLL y G.H.WEISS, en "Solid State
Physics", editado por Seitz y Turnbull (Aca-
demic Press, Inc., N.Y., 1963) Suplto. 3
16. M.BORN y K.HUANG, "Dynamical Theory of Crystal Lattices",
Oxford, 1966
17. A.A.MARADUDIN, Rept.Prog.in Physics. 28, 331 (1965)
18. R.S.KNOX y A.S.GOLD, "Symmetry in the Solid State", Ben-
jamin Inc. N.Y. 1964
19. M.TINKHAN, "Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-
Hill, Inc., N.Y., 1964
20. V.HEINE, "GROUP THEORY IN QUANTUM MECHANICS", Macmillan,
N.Y., 1964
21. J.S.LOMONT, "Applications of finite groups", Academic Press
Inc., N.Y., 1959

22. G.F.KOSTER, en "Solid State Physics" 5, 173 (1957)
23. E.B.WILSON, J.C.DECIUS y F.C.CROSS, "Molecular Vibrations", McGraw Hill, 1955
24. E. GIANTOLO, "Optical Interactions in Solids", John Wiley, N.Y., 1969
25. L.D.LANDAU y E.M.LIFSHITZ, "Quantum Mechanics", Pergamon Press, 1962
26. E.WIGNER, Nachr. der Akad. Wiss. zu Göttingen, Math.-Kl. Phys., Berlin 1930,
27. H.BORN y T.VON-KARMAN, Z.Phys. 13, 297 (1912)
28. D.R.A.NIJBOER y F.W.DE WETTE, Physica 23, 309 (1957)
29. P.F.EWALD, Ann.Physik, 64, 253 (1921)
30. M.H.COHEN y F.KREFFER, Phys.Rev. 99, 1128 (1955)
31. J.D.MASSO, Y.D.HARKER y D.F.EDWARDS, J.Chem.Phys. 50, 5420 (1969)
32. Y.D.HARKER, PhD Thesis, Colorado State University (1969)
33. J.D.MASSO, PhD Thesis, Colorado State University (1969)
34. J.F.SCOTT y S.P.S.PORTO, Phys.Rev. 161, 903 (1967)
35. N.M.FLAKIDA y T.SIKLOS, Phys.Stat.Sol. 39, 171, (1970)
36. V.L.GINZBURG, Sov.Phys.Uspekhi, 5, 649 (1963)
37. G.HERZBERG, "Infrared and Raman Spectra", Van Nostrand, 19 45
38. F.G.BASS, Sov.Phys.JETP 10, 986 (1960)
39. R.LOUDON, Phys.Rev. 162, 614 (1968)
40. J.T.HOUGEN y S.SINGH, Proc.Roy.Soc. A277, 193 (1964)
41. DAS GUPTA, Phys.Rev. 126, 2181 (1962)
42. I.I.SOROKIN y E.L.FEINBERG, Sov.Phys JETP, 34, 339 (1958)
43. R.LOUDON, Adv.in Phys. 13, 423 (1964)
44. L.E.OVANDER, Sov.Phys.Solid State 3, 1737 (1962)
45. R.LOUDON, Proc.Roy.Soc., A275, 218 (1963)

- 46. R.LOUDON, Proc.Phys.Soc. 82,393 (1963)
- 47. V.L.STRIZHERSKII, Sov.Phys.Solid State 3,2141 (1962)
- 48. M.LAX y E.BURSTEIN, Phys.REV. 97,39 (1955)

APENDICE A

DEMOSTRACION DE LA FACTORIZACION DE LA ECUACION SECULAR

En el Capítulo V y en el VI se ha introducido la afirmación de que el uso de las coordenadas simétricas factorizaría la ecuación secular. Una demostración general será dada aquí, aunque sin especificación de detalles, que pueden verse en el libro de Wilson (23).

Considerese, primero, la energía potencial, que en términos de las coordenadas simétricas, S_{kn} , asume la siguiente forma matricial:

$$2V = S^+ P S \quad (1)$$

En (1), S es una matriz columna cuyos elementos son los S_{kn} . P es la matriz (cuadrada), de las constantes de fuerza. S es la transpuesta de S .

Supongase ahora una molécula sujeta a una operación de simetría tal que

$$S \rightarrow S' = RS \quad (2)$$

donde R es una matriz cuadrada, que representa la transformación de las coordenadas simétricas bajo la operación general del grupo, R . Por la definición de coordenada de simetría dada en los libros especializados, se requiere que:

1. Constituyan una base para una representación unitaria del grupo puntual, Γ , de la molécula.
2. Conjuntos de coordenadas de las mismas especies degeneradas, deben tener idénticos coeficientes de transformación.

Estos requerimientos significan que R es una matriz en forma diagonal y de bloques tal que R contiene $R^{(\gamma)}$ n_γ veces según la diagonal si R corresponde con la γ -ésima representación irreducible. Por ejemplo, si $n_1=1$, $n_2=0$, $n_3=0$, $n_4=2$, entonces

$$\left\{ \begin{array}{ccc} R^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & R^{(4)} & 0 \\ 0 & 0 & R^{(4)} \end{array} \right\}$$

El efecto de la operación de simetría R sobre la energía potencial puede expresarse en la forma

$$R(2V) = S^+ R^+ FRS \quad (4)$$

pero la propiedad fundamental de la invariancia de la energía potencial bajo todas las operaciones del grupo, significa que

$$R(2V) = 2V \quad (5)$$

Ugualeando la parte de la derecha de (4) a (1), se llega a

$$R^+ FR = F \quad (6)$$

o

$$RF = FR \quad (7)$$

ya que RR es la identidad cuando R es una matriz unitaria. El resultado de (7) puede expresarse como sigue: la matriz de la energía potencial conmuta con todas las matrices de representación del grupo.

Supongamos ahora que F esté partido en bloques de tal forma que un bloque dado contiene todas las componentes degeneradas de un determinado conjunto de coordenadas simétricas. En otras palabras, F estará partida de tal forma que se corresponda con los bloques diagonales de R y, en el ejemplo de R ilustrado en (3), tomaría la forma

$$F = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

De la ecuación de conmutación (7), puede verse en primer lugar, que cada bloque diagonal F_{ii} debe conmutar con el correspondiente $R^{(s)}$; además, los bloques fuera de la diagonal $F_{ii'}$, satisfacen condiciones como:

$$R^{(s)} F_{ii'} = F_{ii'} R^{(s)} \quad (9)$$

Pero como puede verse en Wilson, (23), F_{ii} debe ser una matriz constante, como también debe serlo $F_{ii'}$, si $R^{(s)}$ y $R^{(s')}$ son representaciones

irreducibles idénticas. Si, por otra parte, $R^{(6)}$ y $R^{(8)}$ son representaciones irreducibles no equivalentes, entonces necesariamente $F_{44} = 0$. Así pues, en (8), F_{11} , F_{22} , F_{33} y F_{33} serían matrices constantes, mientras que F_{12} , F_{13} (y también F_{21} y F_{31}) sería nulas. En este mismo ejemplo, si $R^{(1)}$ fuere no degenerada y $R^{(4)}$ triplemente degenerada ($d_1=1$, $d_4=3$), F tendría la forma detallada

$$F = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 & b \\ 0 & d & 0 & 0 & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d & 0 & 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & d \end{pmatrix} \quad (10)$$

Y una F tal como la anterior puede ser reagrupada en la forma

$$F = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d & c & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b & d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b & d \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d & c \end{pmatrix}$$

donde puede verse que en la forma final el factor correspondiente a $R^{(4)}$ aparecerá, idénticamente, d , veces

APENDICE B

PROPIEDADES OPTICAS DE LOS FONONES

B.1 DISPERSION RAMAN.

El efecto Raman es un proceso de dispersión inelástico, en que radiación luminosa, en interacción con la materia, puede transferir energía al (o recibir energía del) sistema material. En nuestro caso, nos referiremos al efecto Raman debido a las vibraciones de la malla cristalina, que lleva consigo la creación o la dispersión de fonones, cuando la luz interacciona con el cristal. Dispersión Raman de otras excitaciones, como por ejemplo, ondas de espín (38)-(39) estados electrónicos (40)-(41), y plasmones (42)-(—), es también posible.

Una onda electromagnética puede acoplarse a los modos de los fonones en el cristal, por medio de la polarizabilidad electrónica, y el mecanismo de la dispersión es las fluctuaciones en la polarizabilidad, que son inducidas por las vibraciones de la malla. Clásicamente, el efecto puede ser descrito como una radiación del dipolo eléctrico que fué inducido por la onda incidente y que está modulada en tiempo debido al acoplo del movimiento electrónico a los modos de la malla. Si no consideramos los efectos de magnificación que pueden aparecer cuando la frecuencia de la radiación incidente ω_i está próxima a la banda electrónica de absorción del cristal, entonces el efecto Raman no depende de la frecuencia ω_i . Loudon (43) ha dado, recientemente, un detallado análisis del efecto Raman, y otros varios autores (44)-(47), han tratado aspectos específicos de la teoría del RS (Raman Scattering) por fonones. Excepto para algunos de los más básicos detalles, no entra en nuestro propósito dar aquí un desarrollo de la teoría del RS.

Ya que la energía del sistema total, radiación mas materia, deber de ser conservada en el proceso de dispersión, la frecuencia de la luz dispersada, puede ser aumentada (componente anti-Stokes)

por disminuida (componente Stokes) por una cantidad o

$$\omega_f = \omega_1 \pm \omega_0$$

donde $\hbar \omega_0$ es la energía perdida o ganada por la malla. Nuestro presente trabajo se refiere esencialmente a efecto Raman de primer orden, en que solamente un fonón es creado o destruido en el proceso.

Debido a que la longitud de onda de la luz empleada es mucho mayor que la separación típica de la malla cristalina, la conservación de la cantidad de movimiento $\hbar \mathbf{k}$ implica que los fonones excitados en el efecto Raman de primer orden, tendrán un vector de onda \mathbf{k} muy pequeño, dentro de la primera zona de Brillouin. Podrá hacerse la aproximación de que $\mathbf{k} \approx 0$ y el espectro Raman de primer orden exhibirá una serie de líneas que corresponderán a ciertas frecuencias ópticas de los fonones en el centro de la zona de Brillouin. Hay también ciertas reglas de selección y solamente vibraciones de la malla con una cierta simetría podrán dar lugar a RS de primer orden.

Teoría de grupos, (23)-(24), provee las reglas de selección por las que se decide qué modos son activos en Raman, en infrarrojo o en ninguno de estos ("modos silenciosos"). Los modos activos en Raman, deben transformarse, bajo las operaciones del grupo puntual del cristal, como un tensor de segundo grado, esto es, de acuerdo a representaciones con x^2 , y^2 , xy , etc, como funciones base. Para RS por fonones, normalmente se supone que el tensor es simétrico. Los modos activos en infrarrojo, deben transformarse de acuerdo a las representaciones para un vector polar (funciones base x, y, z). Si cada átomo de la malla está en una posición con centro de inversión, todos los fonones $\mathbf{k} = 0$ tendrán paridad impar y no podrá haber modos activos en Raman de primer orden. Si el grupo puntual no tiene centro de inversión (en ninguna posición), los modos pueden ser, simultáneamente-

mente activos en Raman y en el infrarrojo. Loudon (43) ha hecho una lista de la forma de los tensores de polarización para fonones de simetrías dadas, que pueden usarse para determinar el efecto de la simetría sobre la intensidad de dispersión.

Para el grupo D_3 , las componentes de un tensor simétrico de segundo grado, se transforman (Tabla III) de acuerdo a $A_1 + E$, y las de un vector polar, de acuerdo a $A_2 + E$. Así pues, los modos E , encontrados en 4.2 para el caso α para $\vec{k} = 0$, son al mismo tiempo activos en Raman y en el infrarrojo.

Un tratamiento riguroso mecanicocuántico del sistema combinado de Radiación, sistema electrónico y vibración del sistema es difícil, y no siempre útil por sus resultados prácticos. Loudon (43) y Lam y Burstein (48) han discutido el efecto Raman por redes cristalinas en términos de un sistema acoplado de fotones, fonones y excitones, pero ya que un conocimiento explícito de los estados electrónicos es imposible, la mayor parte de estos tratamientos son solamente útiles para un entendimiento formal del problema.



APENDICE C

BREVE DESCRIPCION DEL SISTEMA ESPECTROSCOPICO.

Aunque en esta Tesis no se ha hecho alusión al método experimental empleado para la obtención de los datos, en este Apéndice se dará una breve referencia del mismo, para que pueda servir de referencia a futuros estudios de este tipo.

El sistema espectroscópico que se va a reseñar, es el usado en el Laboratorio de Electrónica Cuántica de la Colorado State University, y responde a las exigencias de este tipo de experimentación.

En la Fig. 11 se da un diagrama de bloques del sistema. El rayo incidente de un láser de gas, He-Ne o Argon, pasa a través de la muestra. De acuerdo con el espectrómetro, este paso será simple o múltiple. La radiación dispersada a 90° , es analizada espectralmente con un monocromador que es orientado de tal forma que la rendija de entrada es paralela a la dirección del rayo incidente. El rayo de salida del monocromador se detecta entonces usando un tubo fotomultiplicador de característica S-20.

El sistema descrito hasta aquí es similar a la mayor parte de los sistemas espectroscópicos de salida directa (analógica). Para dar una mayor versatilidad al sistema era mas deseable una salida digital. Y para ello, mediante un motor, el paso de banda del monocromador es dividido en escalones en lugar de ser movido de una forma continua. Para cada etapa, el número de pulsos originado por cada fotón detectado, en el tubo fotomultiplicador es almacenado en un canal diferente de un Analizador Multicanal. El mecanismo de tiempo es tal, que después de un cierto tiempo de muestreo, el monocromador avanza un incremento, al mismo tiempo que el analizador avanza un canal, repitiéndose de nuevo el proceso de recuento. Este proceso continua automáticamente hasta que un cierto número de canales ha sido usado o hasta que se para manualmente. La salida resultante es un histograma del número de cuentas por canal,

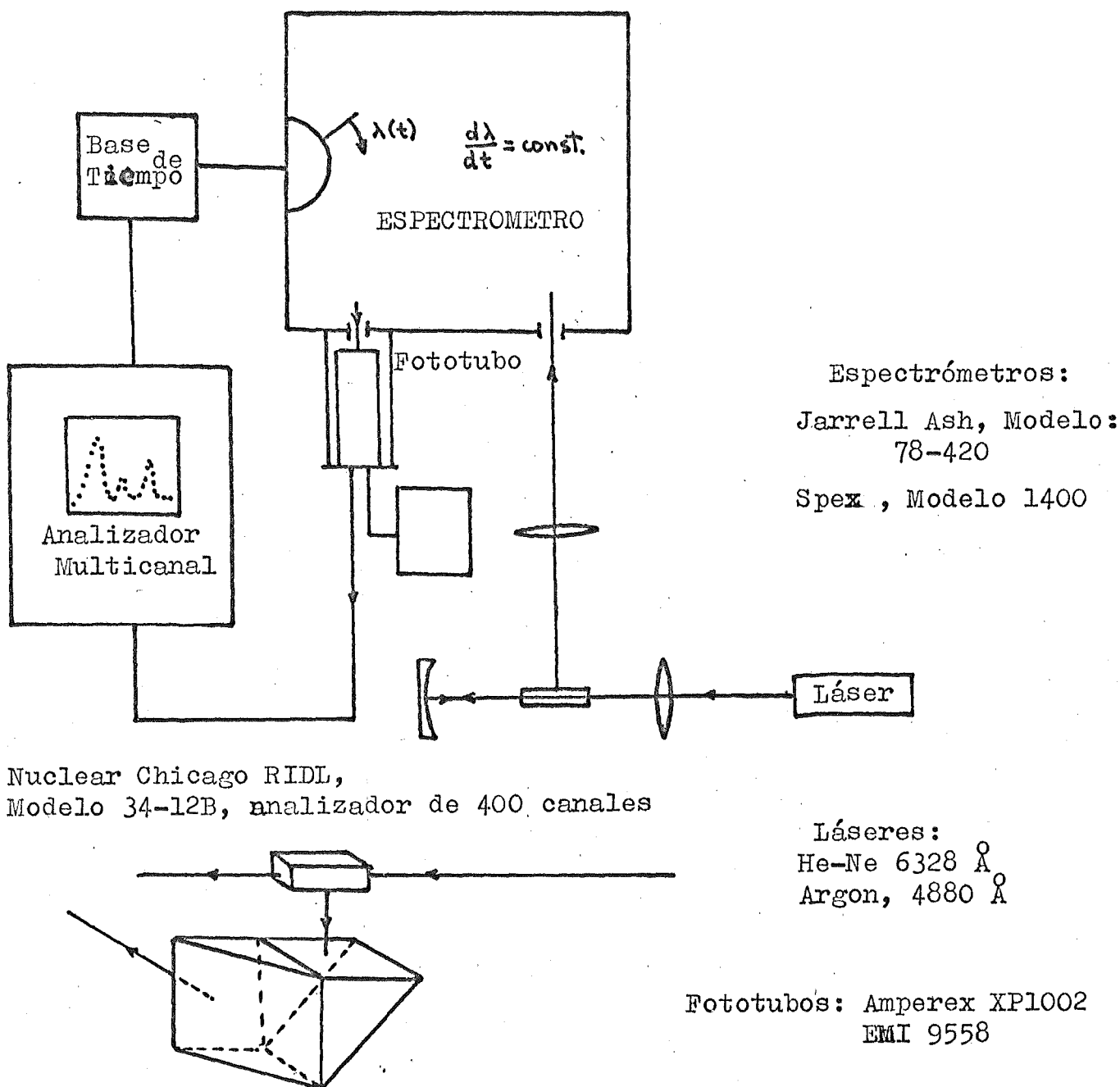


Fig. 11. Diagrama de bloques del sistema experimental, para medida de la dispersión Raman a 90°.

y es bastante similar a la obtenida de un sistema movido de forma continua, esto es, la salida de un sistema analógico.

La salida del Analizador Multicanal, puede ser de tres tipos: cinta perforada, cinta magnética y página impresa de teletipo. La cinta magnética está ya en la forma apropiada para entrada directa en el ordenador. La salida del teletipo es una página impresa, los datos de la cual pueden ser transferidos manualmente a tarjetas de ordenador, que pueden servir también como entrada al mismo. La salida puede ser llevada también a un osciloscopio o a alimentar un graficador x-y para una representación de los datos. Esta última forma es la más conveniente para experimentos en que no se requieren números absolutos.

APENDICE D

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LOS PARAMETROS DE MODELOS, MEDIANTE ORDENADOR.

El método general empleado en el programa ULTIMO para ajustar la ecuación matricial a los datos, es similar al procedimiento de optimización conocido como método de las etapas ascendentes. La técnica ha sido denominada "método de las correcciones diferenciales" por Nielsen (). Esta técnica es iterativa, requiriendo un valor estimado inicial para poder determinar cada parámetro. Estos parámetros se usan para evaluar la función y obtener predicciones sobre los errores y las variables dependientes. Correcciones a la estima inicial de los parámetros pueden ser determinados si hacemos un desarrollo en serie de Taylor de la forma

$$E_i = a_1 \left[\frac{\partial Y_i}{\partial \alpha_1} \right] + a_2 \left[\frac{\partial Y_i}{\partial \alpha_2} \right] + \dots + a_n \left[\frac{\partial Y_i}{\partial \alpha_n} \right] \quad (1)$$

donde

E_i error residual para cada una de las observaciones i $Y(\text{obs}) - Y(\text{pred})$.

a_n correcciones a los valores estimados de los parámetros.

Y_i variable dependiente predicha, $Y(\text{pre})$.

α_n parámetro de la función.

Esta ecuación es lineal y completamente general. Si esta ecuación fuera resuelta por análisis convencional de regresión, se vería sujeta a todas las restricciones del mismo. Una de las más severas es el requerimiento de que cada variable de la ecuación debería ser independiente de todas las demás. En nuestro programa, donde se han seguido modelos matemáticos no lineales, este requerimiento no tiene por qué ser satisfecho. La técnica usa-



da para superar los efectos de las intercorrelaciones es el Análisis de la Componente Principal. Esta técnica usa un conjunto reducido de vectores propios ortogonales para ajustar los datos. Los efectos de las intercorrelaciones quedan con ella reducidos y las correcciones resultantes mas efectivas.

DESCRIPCION DEL PROGRAMA.

El programa fué escrito en FORTRAN IV para un sistema CDC 6400. Puede ser usado hasta 300 datos y 20 parámetros.

El programa principal ULTIMO y las subrutinas CORRECT y EIGEN son dadas en el programa general. Las otras subrutinas han de ser utilizadas para cada problema particular.

La entrada principal de datos está en el programa principal, que controla las constantes de gobierno, las estimas iniciales de los parámetros de la función y los valores de la variable dependiente.

Las entradas dadas son:

NCR: número de vueltas a dar por el programa

NRCC: control para la subrutina EIGEN

NOBS: número de observaciones

NPAR: número de parámetros

MPRIH: control de opciones para impresión. La vuelta primera, la última y todas las múltiples de MPRIH serán escritas.

TEST: para la convergencia de los parámetros. El programa se detendrá cuando la corrección a los parámetros es menor que TEST (normalmente 0.01)

PAR(1)-PAR(NPAR): valores iniciales de los parámetros.

OBSY(1)-OBSY(NOBS): valores de las observaciones.

Los controles son:

NRUN: contador de vueltas; 0 para la iteración inicial.

ISTOP: indicador de parada. Si igual a 1, sigue la interacción, si igual a 0, la convergencia para, por haber convergido los parámetros.

KPRIN: indicador de control de impresión

La subrutina PARTIAL ha de ser escrita para cada programa particular. Contiene la información relativa al mismo y ha de contener la ecuación, en este caso matricial, para la que se ha de calcular los parámetros, así como las derivadas parciales de la ecuación (1). En nuestro caso, una serie de subrutinas daban lugar a toda la información necesaria; no han sido incluidas aquí debido a su longitud. El error residual en nuestro estudio, era la diferencia entre los valores propios de los determinantes de las matrices dinámicas y las frecuencias que se obtuvieron experimentalmente. La matriz X está compuesta de las derivadas parciales con respecto a los parámetros, en sus primeras $NPAR$ columnas y del error $CRSX-PARDY$ en la $NPAR + 1$. Estas derivadas parciales son las que fueron calculadas en la subrutinas no incluidas en este trabajo.

El resto del programa, es completamente general, y no hace especial mención a ningún tipo de caso en particular.

APENDICE D

RELACION ENTRE LOS PARAMETROS DEL PRESENTE MODELO Y LOS ANTERIORES.

El tipo de potencial asumido en el presente modelo adquiere la forma

$$\phi = \alpha (x^2 + y^2 + z^2) + 2\beta (xy + xz + yz)$$

donde

$$\alpha = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$$

$$\beta = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y \partial z}$$

para la interacción entre átomos de Si y de O.

En el caso de potenciales axialmente simétricos, en función de la distancia entre los átomos, tenemos

$$\phi = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right] r^2 = (A + B) r^2$$

El parámetro puede ser expresado también como

$$\alpha = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{x}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right] = \frac{x^2}{r^2} \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r}$$

Y expresiones similares para las otras dos posibilidades de .
Sumándolas, se obtiene

$$3\alpha = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{3}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} = A + 2B$$

Y mediante similares razonamientos, se llega a que

$$\beta = \frac{1}{3} (A - B)$$

Con respecto a la interacción O-O, el potencial que tenemos es de la forma

$$\phi = a(x^2 + y^2) + c z^2 + 2bxy$$

con

$$a = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \quad c = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad b = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y}$$

mientras que en función de r , puede ser expresado como

$$\phi = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right] r^2 = (A_1 + B_1) r^2$$

La expresión para a es análoga a las que teníamos para c , con la x y la y . Con z , tenemos la expresión para c . Para b , en cambio tenemos

$$b = \frac{x y}{r^2} \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right]$$

de todas ellas, se obtiene, mediante sencilla manipulación algebraica

$$a = \frac{1}{2} [A_1 + B_1] \quad b = \frac{1}{2} [A_1 - B_1] \quad c = a - b$$

Estas similitudes, no son completamente exactas, ya que solo hemos hecho intervenir un tetraedro aislado. Su único fin es el de poder tener unos valores de referencia para iniciar la búsqueda de nuestros parámetros. En el caso real, donde los tetraedros aparecen ligados, y las interacciones Si-Si, no son únicamente dentro de un tetraedro, sino que cada Si es compartido por dos Si, los valores de las expresiones dadas anteriormente habrán necesariamente de diferir.

APENDICE F

SUBROUTINA PARA LA OBTENCION DE LOS VALORES Y VECTORES PROPIOS DE UNA MATRIZ, CUYOS ELEMENTOS PUEDEN SER REALES O IMAGINARIOS.

La subrutina DIAG es capaz de dar los valores y los vectores propios de una matriz cualquiera, pudiendo ser los valores propios, tanto reales como imaginarios. Mediante la tarjeta de control IVEC, se puede conseguir que el programa solo calcule los valores propios, eliminando completamente los vectores propios. Con ello se logra un considerable ahorro de tiempo de ordenador. Para IVEC 0, el programa no construirá los vectores propios; con IVEC 1, si. El conjunto de los valores propios aparece en la salida, ordenado de mayor a menor.

Mediante las tarjetas de comentario, puede obtenerse una idea total de como actua el programa.